Isotopie-Effekt bei der heterogenen Spaltung von Deutero- und Tritio-Ameisensäuren

von

HEINRICH SCHMID

München 1962

Isotopie-Effekt bei der heterogenen Spaltung von Deutero- und Tritio- Ameisensäuren

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Heinrich Schmid
aus München

1962

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab
2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Wiberg
Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1962

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München in der Zeit von November 1959 bis März 1962 ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab möchte ich für sein stets hilfsbereites Interesse am Fortgang dieser Arbeit herzlich danken.

Großen Dank schulde ich auch Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Block für viele wertvolle Ratschläge sowie Herrn Prof. Dr. H. J. Born für die Möglichkeit, im Radiochemischen Institut der Technischen Hochschule München meine Tritiumanalysen durchführen zu können.

Weiterer Dank gebührt der Max-Buchner-Forschungsstiftung für die Zuwendung eines Stipendiums.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Der Isotopie-Effekt	6
	1. Allgemeines über Isotopie-Effekte	6
	2. Ursachen des kinetischen Isotopie-Effekts	7
	3. Ableitung von Formeln	11
	4. Messung kinetischer Isotopie-Effekte	13
III.	Die Substrate	15
	1. Darstellung der Ameisensäuren	15
	2. Reinheit der Säuren	16
	3. Vorbelegungsgase	17
IV.	Apparatur und Meßmethodik	18
	1. Die Vakuumanlage	18
	a. Reaktionsteil	18
	b. Druckmessung	20
	c. Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten	21
	2. Tritiumanalysen	22
	a. Radioaktivität des Ausgangsmaterials	23
	b. Sonstige Analysen	25
	3. Auswertung der Tritiumanalysen	26
	a. Berechnung der Isotopeneffekte	26
	b. Berechnung der Austauschgeschwindigkeiten	28
	4. Meßgenauigkeit	30
V.	Meßergebnisse	33
	1. Die Katalysatoren	33
	2. Zerfall der deuterierten Ameisensäuren	35
	a. Reaktionsordnung	35
	b. Der kinetische Isotopeneffekt	38
	3. Einfluß von H_2 und D_2 auf die Zerfallsgeschwindigkeit	40
	a. Arbeitsweise	40
	b. Ergebnis	41
	4. Der kinetische Isotopie-Effekt der Tritioameisensäuren	41

5. Tritiumaustausch zwischen Ameisensäure und Wasserstoff 43
6. Tritiumaustausch zwischen Wasser und Wasserstoff 44

VI. Diskussion 46

1. Der Isotopie-Effekt 46
2. Auf den Isotopie-Effekt einflußnehmende mögliche Faktoren 48
a. Hemmung durch Wasserstoff 48
b. Vorgelagerter Isotopenaustausch 49
3. Der Reaktionsmechanismus 50
a. Aufzählung verschiedener Vorschläge 50
b. Unser Vorschlag 53

VII. Zusammenfassung 56

VIII. Literaturverzeichnis 58

I. Einleitung

Die erste allgemeine Methode, die für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen und zum Studium der Elementarvorgänge, insbesondere in der Katalyse herangezogen wurde, war die Reaktionskinetik. Sie befaßt sich im engeren Sinne mit der Aufstellung von Gleichungen, die einen Zusammenhang zwischen der Bildungsgeschwindigkeit bestimmter chemischer Produkte und der Konzentration der Reaktanten herstellen. Eine besondere Beachtung in der Katalyseforschung hat aber auch die Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit gefunden, weil dadurch Informationen über die Energieschwelle, die von den Reaktanten überwunden werden muß, bevor sie in die Produkte übergehen, gewonnen werden.

Ein weiteres vielgebrauchtes Mittel zur Erforschung von Reaktionsmechanismen im gesamten Bereich der Chemie wurde nach Schaffung entsprechender Untersuchungsmethoden die Anwendung stabiler und radioaktiver Isotope:

Schon bald nach der Entdeckung des Wasserstoffisotops Deuterium mit der Masse 2 wiesen CREMER und POLANYI (Lit. 1), sowie etwas später EYRING und SHERMAN (Lit. 2) darauf hin, daß die von leichtem Wasserstoff (Protium) verschiedene Nullpunktsenergie in den jeweiligen Verbindungen ein unterschiedliches chemisches Verhalten zur Folge hat, und sagten damit die Existenz eines Isotopie-Effektes voraus.

Die zur gleichen Zeit entwickelte Theorie des Übergangszustandes und der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten (Lit. 3) präzisierte diese Voraussage in Hinblick auf chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten

isotop markierter Verbindungen. Die dann später gemessenen kinetischen Isotopeneffekte erwiesen sich für das Studium der Reaktionsmechanismen als sehr wertvoll und förderten stark die weitere Entwicklung auf diesem Forschungsgebiet.

Nachdem man die Nachweismethoden für schwache ß-Strahler, wie es das Tritium ist, verfeinert hatte, fand auch dieses Wasserstoffisotop Anwendung in der Markierung chemischer Substanzen. Wegen seiner dem Deuterium gegenüber größeren Masse treten Unterschiede im reaktiven Verhalten noch stärker hervor.

Die heterogene Katalyse kennt nur wenige Reaktionen, die unter so vielen verschiedenartigen Bedingungen untersucht wurden, wie der Zerfall der Ameisensäure, der auch in dieser Arbeit behandelt wird. An metallischen Kontakten findet hauptsächlich eine Dehydrierung:

$$HCOOH \longrightarrow H_2 + CO_2$$

und nur zu einem geringen Prozentsatz eine Dehydratisierung:

$$HCOOH \longrightarrow H_2O + CO$$

statt. Grundlegende Fragen der Katalyseforschung, wie der "elektronische Faktor" und das "Kompensationsgesetz" für Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor, verdanken ihre Formulierung weitgehend den Beobachtungen des katalytischen Zerfalls. Mit dieser Testreaktion konnte SCHWAB (Lit. 4, 5) durch Messungen der Aktivierungsenergie an Legierungskatalysatoren aufzeigen, daß unbesetzte Elektronenniveaus des Katalysators die Dehydrierungsgeschwindigkeit der Säure begünstigen. Zur Bildung einer aktiviert adsorbierten HCOOH-Molekel gehen nach SCHWAB Elektronen vom Substrat auf den Katalysator über, wobei dieser Vorgang um so mehr

Energie erfordert, je größer die Konzentration der quasi-freien Elektronen im Leitfähigkeitsband des Metalls ist. Bei der Ameisensäuredehydrierung haben wir es deshalb mit einer sogenannten Donatorreaktion zu tun. (Erfolgt die Elektronenverschiebung vom Katalysator in Richtung auf das Sorptiv, so spricht man von einer Akzeptorreaktion.)

Es sei noch bemerkt, daß sich diese Zusammenhänge zwischen Aktivierungsenergie und Elektronendichte für zahlreiche andere Reaktionen und Kontakte auch als gültig erwiesen haben; der elektronische Faktor gilt als gesichert.

Angesichts des zahlreichen Materials, das über die Zersetzung der Ameisensäure existiert, mag es überraschen, daß über den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt und den eigentlichen Mechanismus noch keine Einigkeit erzielt wurde:

HAUFFE (Lit. 6) und DOWDEN (Lit. 7) sehen den Elektronenübergang selbst als geschwindigkeitsbestimmend an und bringen die Aktivierungsenergie der Reaktion mit der Anregungs- oder Ionisierungsenergie der beteiligten Elektronen in Zusammenhang, obwohl eine solche Auffassung wegen der im allgemeinen größeren Beweglichkeit von Elektronen gegenüber Ionen und Atomen fragwürdig erscheint und deshalb auch angezweifelt wurde (Lit. 8).

Nach ELEY und LUETIC (Lit. 9) verläuft die katalytische Spaltung der HCOOH - Molekel über eine physikalische Zweipunktsadsorption der beiden Wasserstoffatome, während SUHRMANN und WEDLER (Lit. 10) aus Änderungen des elektrischen Widerstandes dünner Nickelfilme während der Adsorption und Zersetzung des Dampfes den Schluß ziehen, daß bei

der Adsorption freie Elektronen des Carbonylsauerstoffs am Elektronengas des Nickels anteilig werden und damit eine überwiegend kovalente Bindung aufbauen. Bei einer hinreichenden thermischen Energie erfolgt der Zerfall zunächst in H_2O und CO, die teilweise am Kontakt adsorbiert bleiben, wobei sich dann bei höheren Temperaturen das Wassergasgleichgewicht einstellt, das bei normalen Zerfallstemperaturen ganz auf der Seite von H_2 und CO_2 liegt.

Demgegenüber fordern RIENÄCKER und HANSEN (Lit. 11), die ähnlich wie die zuletzt genannten Autoren, allerdings bei etwas veränderten Bedingungen, Widerstandsänderungen dünner Ni - Filme während des Reaktionsverlaufs beobachteten, eine dissoziative Chemisorption am Kontakt, bei der die Ameisensäuremolekel in ein negativ geladenes Formiation $HCOO^-$ und in ein Proton H^+ aufspaltet.

BLOCK und KRAL (Lit. 12) schließen aus kinetischen Messungen mit deuterierten Ameisensäuren auf eine Chemisorption über die Carbonylgruppe und lassen als geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt einen intramolekularen Zerfall durch eine Schwingung der beiden Wasserstoffatome gegeneinander folgen.

Die jüngsten Arbeiten auf diesem Gebiet von EISCHENS, HIROTA, SACHTLER und TAMARU (Lit. 8, 13-16) berichten ähnlich wie RIENÄCKER übereinstimmend von der Existenz einer Formiatstruktur auf der Katalysatoroberfläche, wobei sich die Autoren überwiegend der Infrarotspektroskopie als Untersuchungsmethode bedienten. Der Zerfall erfolgt demnach in zwei Schritten, wobei der erste Schritt die Bildung des Formiats und der zweite dessen Zerfall darstellt.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung von kinetischen Isotopen-Effekten beim katalytischen Zerfall der Ameisensäuren HCOOH, HCOOD, DCOOH, DCOOD, HCOOT und TCOOH, sowie mit dem Einfluß von Wasserstoff auf die Kinetik (Vorbelegungsversuche) und auf den Isotopen-Effekt (Austauschversuche) des Zerfalls. Sie soll damit den Reaktionsmechanismus der Ameisensäuredehydrierung weiter aufklären helfen.

II. Der Isotopie-Effekt

1. Allgemeines über Isotopie-Effekte

Wird in einer chemischen Verbindung ein Atom A durch sein schwereres Isotop A' substituiert, so ist die Geschwindigkeit einer Reaktion, an der die mit A' markierte Verbindung beteiligt ist, im allgemeinen kleiner als die der gleichen Reaktion mit dem Isotop A. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k und k' dieser beiden Reaktionen nennt man den kinetischen Isotopie-Effekt α :

$$\alpha = \frac{k}{k'}$$

Wir wollen diese Definition jedoch noch präzisieren und betrachten zu diesem Zweck die Reaktionsmöglichkeiten einer markierten Molekel ACA' im Gemisch mit seinem unmarkierten Träger ACA (Lit. 17, 18):

$$\begin{aligned} ACA + B &\xrightarrow{k_1} AC + AB \\ ACA' + B &\xrightarrow{k_2} AC + A'B \\ ACA' + B &\xrightarrow{k_3} A'C + AB \end{aligned}$$

Es sei die Masse $m_{A'} > m_A$. Dann definiert man folgende Isotopen-Effekte (IE):

$\frac{k_1}{k_2}$ = intermolekularer IE } primärer IE

$\frac{k_3}{k_2}$ = intramolekularer IE }

$\frac{k_1}{k_3}$ = sekundärer IE

Beim intermolekularen IE haben wir eine Konkurrenzreaktion zwischen zwei verschieden isotopensubstituierten Molekülen, beim intramolekularen eine Konkurrenzreaktion zwischen

zwei gleichwertigen isotopensubstituierten Bindungen desselben Moleküls. Diese beiden Effekte, die als primärer Isotopie-Effekt zusammengefaßt werden, beschreiben Vorgänge, bei denen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine Bindung zum markierten Atom geöffnet wird im Gegensatz zum sekundären Isotopen-Effekt, der das Verhalten von isotopensubstituierten Molekülen in Reaktionen wiedergibt, in denen die Bindung zum Isotop erhalten bleibt.

Der kinetische Isotopeneffekt α wird in seiner allgemeinsten Form wie folgt definiert:

$$\alpha = \frac{2\,k_1}{k_2 + k_3} \quad .$$

Er informiert über den Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit der unmarkierten zur markierten Molekülart. Im Falle der Ameisensäuredehydrierung ist er mit dem intermolekularen Isotopie-Effekt gleichzusetzen, weil eine Ameisensäuremolekel keine zwei gleichartigen Bindungen aufweist.

2. Die Ursachen des kinetischen Isotopen-Effekts (Lit.19,20)

Drei Faktoren sind es, die die theoretische Basis für das Auftreten eines kinetischen Isotopie-Effektes darstellen:

1. Der Unterschied in der freien Enthalpie der mit verschiedenen Isotopen markierten Molekeln, bedingt vor allen Dingen durch die unterschiedliche Nullpunktsenergie der Molekeln;
2. Der Massenunterschied, der sich in der Geschwindigkeit

bemerkbar macht, mit der die Molekeln die Energiebarriere einer Reaktion passieren;

3. Die Durchtunnelung der Energiebarriere, die auf Grund des Massenunterschiedes mit einer unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit erfolgen kann.

Unterschiedliche Nullpunktsenergien isotoper Verbindungen rühren natürlich von den unterschiedlichen Massen der sie charakterisierenden Isotope her. Sie machen sich u. a. in den Frequenzen der Valenzschwingungen bemerkbar, denn Temperaturen in der Umgebung der Zimmertemperatur liegen in dieser Hinsicht so dicht am absoluten Nullpunkt, daß praktisch nur die Schwingungszustände angeregt sind, die den Nullpunktsenergien entsprechen.

Das Experiment zeigt nun, daß das Verhältnis der infraroten Valenzschwingungen für eine H- und D - Bindung (Wir wollen uns im folgenden auf den Deuteriumisotopie-Effekt beschränken, wobei Deuterium auch stellvertretend für Tritium genannt sein möge.) ungefähr immer einen Wert von $\sqrt{\frac{m_D}{m_H}} = \sqrt{2}$ ausmacht. Daraus schließt man, daß die Potentialkurven dieser beiden Bindungen einander gleich sind (Abb. 1).

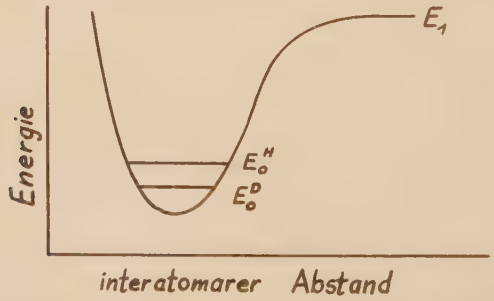


Abb. 1: Morsepotential einer isotop substituierten Bindung

Dasselbe besagt auch die Regel von TELLER und REDLICH (Kraftkonstante ist unabhängig von isotoper Substitution). Nähert man die in Wirklichkeit anharmonischen Schwingungen durch harmonische an oder, anders ausgedrückt, ersetzt man die reale Potentialkurve in der Nähe ihres Minimums durch eine Parabel, so errechnet sich die Frequenz v der Valenzschwingung in bekannter Weise zu

$$v = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m^*}}$$

k = Kraftkonstante
m^* = reduzierte Masse ≈ 1 oder 2 für die meisten Verbindungen der Wasserstoffisotope

und die Nullpunktsenergie quantentheoretisch zu

$$E_o = \frac{1}{2} \cdot hv = \frac{h}{4\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad . \qquad (1)$$

h = PLANCKsche Konstante

Aus Formel (1) ergeben sich zwei wichtige Konsequenzen:
1. Da die Dissoziationsenergie einer Bindung der Energieunterschied zwischen E_1 und E_o ist (Abb. 1), sind die Deuteriumverbindungen stabiler als die entsprechenden Protiumverbindungen.

2. Nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten befindet sich ein System reaktionsfähiger Stoffe vor der Reaktion in einem Energietopf, dessen Niveau durch die Summe der Nullpunktsenergien der vorhandenen Bindungen bestimmt wird. Ehe das System auf das Niveau der Endprodukte absinkt, muß es einen Energieberg überwinden (Abb. 2). Im Energiemaximum spricht man vom Übergangszustand (transition

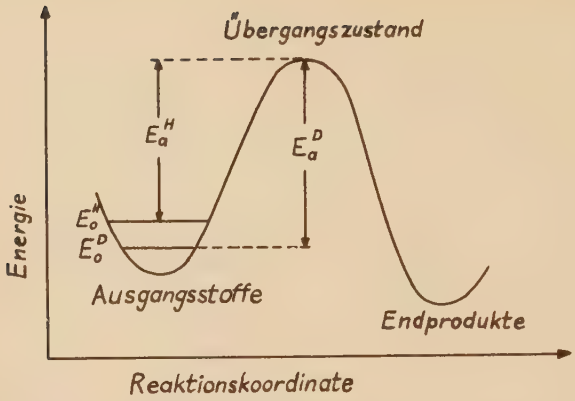


Abb. 2: Energieverlauf während einer Reaktion

state) des Systems oder auch vom aktivierten Komplex. Das Energieprofil ist wegen der TELLER - REDLICH - Regel für H- und D- Verbindungen das nämliche.

Die Energiedifferenz zwischen Übergangszustand und Ausgangszustand, die sogenannte Aktivierungsenergie E_a, bestimmt nun in erster Linie die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufes. Nimmt man nun an, daß im Übergangszustand die reagierende Bindung weitgehend gelöst ist, d. h., daß die Nullpunktsenergien der beiden isotopen Verbindungen für diesen Zustand sich nicht wesentlich unterscheiden, so wird der Einfluß der Nullpunktsenergie der Ausgangsstoffe auf die Reaktionsgeschwindigkeit ziemlich offenkundig. Wenn die Isotopenbindung im aktivierten Komplex nicht vollkommen gelöst ist, wird der Unterschied der Aktivierungsenergien und demnach auch der kinetische Isotopen-Effekt kleiner.

3. Ableitung von Formeln

Die im folgenden gegebene Ableitung von Formeln ist nur qualitativ. Sie folgt in groben Zügen der Darstellung von BIGELEISEN (Lit. 21) und ist eine Anwendung der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten von GLASSTONE, LAIDLER und EYRING (Lit. 3). Der Geltungsbereich der durchgeführten Ableitung ist das Gebiet der homogenen Reaktionen.

Wenn man den vom Tunneleffekt herrührenden Term vernachlässigt, was man bei der Mehrheit der bis jetzt untersuchten chemischen Reaktionen bedenkenlos tun kann (Lit. 22), so gilt für die Geschwindigkeitskonstante K:

$$K = x \cdot \frac{kT}{h} \cdot K^{\ddagger} \qquad (2)$$

x = Transmissionskoeffizient oder der Bruchteil der aktivierten Komplexe, der in Richtung auf die Endprodukte abreagiert

k = BOLTZMANNkonstante

h = PLANCKsche Konstante

$K^{\ddagger}$ = Gleichgewichtskonstante zwischen den Molekülen im Grundzustand und im Übergangszustand.

Die Gleichgewichtskonstante kann man durch die Konzentration der Reaktanten und des aktivierten Komplexes ausdrücken und die Konzentrationsterme wiederum durch die Zustandssummen ersetzen. Es ergibt sich dann für den Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten:

$$\frac{K_H}{K_D} = \frac{f^{\ddagger}}{f} \cdot \left(\frac{m_D^{\ddagger}}{m_H^{\ddagger}} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad (3)$$

$f^* = \frac{f_H^*}{f_D^*}$ = Verhältnis der Zustandssummen für die aktivierten Komplexe

$f = \frac{f_H}{f_D}$ = Verhältnis der Zustandssummen für die Reaktanten

m^* = effektive Masse des akt. Kompl. in Richtung der Reaktion

Zur Gewinnung von Formel (3) wurde aus (2) der Ausdruck für die Länge des aktivierten Komplexes abgespalten und für die isotopen Verbindungen gleichgesetzt. Weiterhin wurde vorausgesetzt, daß die Transmissionskoeffizienten x keinen Isotopen-Effekt hervorrufen.

Wenn die nicht reagierenden Bindungen während der Reaktion unverändert bleiben, liefert zur vollständigen Zustandssumme nur die Oszillation einen Beitrag. Es ergibt sich dann für den maximalen Isotopie-Effekt, bei dem im Übergangszustand eine vollkommene Lösung der H- bzw. D-Bindung erfolgt, wegen $f^* = 1$ Gleichung (4):

$$\alpha = \frac{K_H}{K_D} = \sqrt{\frac{m_D^*}{m_H^*}} \cdot \frac{\nu_D}{\nu_H} \cdot \exp\left(\frac{h\nu_H - h\nu_D}{2kT}\right) \cdot \frac{1 - \exp(-h\nu_H/kT)}{1 - \exp(-h\nu_D/kT)} \qquad (4)$$

Nach einem Theorem von SLATER (Lit. 23) kann man statt der effektiven Massen mit den reduzierten rechnen. Massenfaktor und Frequenzverhältnis heben sich in (4) dann auf. Auch der Beitrag des letzten Terms ist bis zu Temperaturen von 400° zu vernachlässigen und wir bekommen:

$$\alpha = \frac{K_H}{K_D} = \exp\left(\frac{h\nu_H - h\nu_D}{2kT}\right) \qquad (5)$$

bzw. bei Ersatz der Frequenzen durch die Nullpunktsenergien nach Gleichung (1):

$$\alpha = \exp\left(\frac{E_o^H - E_o^D}{kT}\right) \qquad (6)$$

Bei der Grenzwertbildung $T \to \infty$ erhalten wir aus Gleichung (4) für den Isotopie-Effekt:

$$\alpha = \frac{\nu_H}{\nu_D} \approx \sqrt{2} \quad .$$

Für den Fall, daß die Bindung im Übergangszustand genau so fest wie im Ausgangszustand ist, wird in Gleichung (2) $f = f^*$, und es bleibt nur der Massenfaktor übrig:

$$\alpha = \sqrt{\frac{m_D^*}{m_H^*}} = \sqrt{2}$$

Der minimale (sekundäre) Isotopen-Effekt ist also temperaturunabhängig und entspricht in seiner Größe genau dem maximalen bei der Temperatur $T = \infty$.

Wenn wir bei der katalytischen Dehydrierung der Ameisensäure einen Reaktionsverlauf annehmen, der über einen adsorbierten Zustand und einen aktivierten Zwischenzustand ($HCOOH^*$) zu den Endprodukten führt, müßten wir eigentlich die obige Ableitung, die nur für homogene Reaktionen gilt, abändern und diesem Problem anpassen, so wie es BLOCK und KRAL (Lit. 12) getan haben. Diese Ableitung führt mit ihren gemachten Voraussetzungen und Vereinfachungen aber zum gleichen Ergebnis wie die obige. Außerdem sagt sie natürlich nichts über die Verhältnisse einer dissoziativen Adsorption aus.

4. Messung kinetischer Isotopeneffekte

Der kinetische Isotopie-Effekt wird in der Hauptsache nach zwei Methoden bestimmt:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit der markierten und der unmarkierten Verbindung wird unabhängig voneinander gemessen. Voraussetzung dazu ist eine große Genauigkeit und gute Reproduzierbarkeit der Messungen sowie die Möglichkeit, das Isotop in ausreichender Menge isotopenrein zu erhalten. Außerdem müssen die Effekte größer sein als die Fehlerbreite unabhängiger Messungen. Die letzten beiden Forderungen werden nur durch Deuteriumverbindungen erfüllt.

2. Die kompetitive Methode benutzt man, wenn die Isotopen nur angereichert zur Verfügung stehen (wie z. B. Tritium). Bei solchen Verbindungen stellt eine Reaktion stets eine Konkurrenzreaktion dar. Das Verhältnis der Isotopenkonzentrationen im Ausgangs- und Endprodukt wird bei Vorhandensein eines Effektes vom Umsatz abhängen und messbar.

In der hier vorliegenden Arbeit kommen beide Methoden zur Anwendung.

III. Die Substrate

1. Darstellung der Ameisensäuren

Die Darstellung der Ameisensäuren folgte einem von ROPP und MELTON (Lit. 24) angegebenen Verfahren und wurde in unserem Institut von WATSON (Lit. 25) weiter ausgearbeitet:

HCOOD : Zur Darstellung von HCOOD wurde im Handel erhältliches wasserfreies Natriumformiat nochmals bei 150° unter Vakuum getrocknet und anschließend mit einem 5-8fachen Überschuß von deuterierter Phosphorsäure versetzt, die aus P_2O_5 und D_2O (99,9%) gewonnen wurde. Dabei entsteht nach der Reaktionsgleichung

$$3\ NaOOCH + D_3PO_4 \longrightarrow 3\ HCOOD + Na_3PO_4$$

Natriumphosphat und Ameisensäure. Die letztere wurde bei 70°C unter Vakuum in eine Falle destilliert, wobei unter diesen Bedingungen Phosphorsäure noch nicht überkommt. Bei der Herstellung wurde besonders darauf geachtet, daß die benötigten Glasgeräte gut getrocknet und ausgepumpt wurden und deshalb weitgehend wasserfrei waren, damit der D-Gehalt der Säure durch Austausch mit leichtem Wasser nicht zu sehr vermindert wurde.

Eventuell vorhandenes Wasser wurde hier wie auch bei allen übrigen Säuren durch Versetzen und Stehenlassen mit wasserfreiem Kupfersulfat entfernt. Zugabe von Phosphorpentoxyd erwies sich als weniger vorteilhaft, weil dies nicht nur mit Wasser reagiert, sondern auch mit Ameisensäure unter Bildung von H_3PO_4 und CO.

DCOOH: Gründlich getrocknetes Natriumcyanid wurde mit schwerem Wasser hydrolysiert, wobei Natriumformiat und Ammoniak entstehen:

$$NaCN + 2\ D_2O \longrightarrow NaOOCD + ND_3 .$$

Die Reaktion wurde in einem verschlossenen Bombenrohr bei 180°C und einem Druck von ca. 135 atm. im Autoklaven vollzogen. Sie dauerte 18 Stunden. Entstandenes Ammoniak und noch vorhandenes Wasser, das im Überschuß verwendet wurde, wurden bei 150°C und unter Vakuum vom Na-Formiat getrennt. Die DCOOH wurde dann durch Zugabe von leichter Phosphorsäure zum Formiat in Freiheit gesetzt und abdestilliert.

DCOOD: Die Darstellung dieser Säure geschieht in oben beschriebener Weise, indem man von NaOOCD und D_3PO_4 ausgeht.

HCOOH: Um einheitliche Bedingungen für alle Substrate zu haben, stellten wir auch die leichte Ameisensäure aus Natriumformiat her.

TCOOH und HCOOT: Die Darstellung der Tritioameisensäuren erfolgte analog zu den entsprechenden Deuteroameisensäuren. Die vom Kernforschungszentrum Aldermaston, England, gelieferte Ampulle mit 1 ccm HTO hatte einen Aktivitätsgehalt von 5 Curie und wurde auf 10 ccm verdünnt, wobei jeweils die Hälfte für eine Säureart verwendet wurde. Beim Umgang mit den radioaktiven Stoffen wurden die dafür aufgestellten Arbeitsvorschriften eingehalten.

2. Die Reinheit der Säuren

Für alle Säuren bestimmten wir die prozentuale Stärke durch

Titration mit Natronlauge. Die Entnahme der Säuren aus ihren Aufbewahrungskölbchen erfolgte mit einer Mikropipette. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Reinheit der Ameisensäuren

	HCOOH	HCOOD	DCOOH	DCOOD	HCOOT	TCOOH
Säuregehalt in %	99,5	98,6	98,6	98,0	98-100	96-98
% D der OH-Gruppe	0	85	0	98	-	-
% D der CH-Gruppe	0	0	> 99	> 99	-	-

Tabelle 1 enthält gleichzeitig auch den Deuterierungsgrad der Ameisensäuren, wie er aus IR-spektroskopischen Untersuchungen geschätzt wurde. Es wurden jeweils Absorptionsspektren des monomeren Ameisensäuredampfes, wie er bei 160°C vorliegt, aufgenommen. Die Stärke der C=O-Absorptionsbande diente dabei als Bezugspunkt für die OH- und CH- Banden.

3. Vorbelegungsgase

Das für Austausch- und Vorbelegungsversuche erforderliche Wasserstoffgas H_2 wurde aus Stahlflaschen in die Gaskolben der Vakuumapparatur überführt. Es handelte sich um nachgereinigten Wasserstoff.

D_2 gewannen wir durch Elektrolyse von 99,9%igem schweren Wasser. Es wurde vor Einlaß in den Aufbewahrungskolben zur Trocknung durch mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fallen geleitet.

Sowohl H_2 als auch D_2 wurden massenspektrometrisch auf ihren Gehalt an Fremdgasen überprüft, wobei innerhalb der Nachweisgrenzen von 0,5% keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten.

IV. Apparatur und Meßmethodik

1. Die Vakuumanlage

Die in Abb. 3 gezeigte Hochvakuumapparatur bestand im wesentlichen aus dem Reaktionsrohr mit dem Katalysator in Drahtform, aus den Druckmessinstrumenten (LKB - Vakuummeter nach Pirani, verkürztes Quecksilbermanometer, McLeod-Manometer), den Vorratskolben für die flüssigen und gasförmigen Substrate und natürlich aus den Pumpen (Vorpumpe und dreistufige Hg-Diffusionspumpe), die nicht skizziert sind. Wie in Abb. 3 bereits angedeutet, konnte über Schliffverbindungen auch eine Ionenkammer an das System angeschlossen werden.

a. Reaktionsteil

Im aufrecht stehenden Reaktionsrohr hing, an zwei Platin-Einschmelzungen angelötet und durch ein geeignetes Glasgewicht gespannt, ein Draht als Kontakt, an dem die Zersetzung der Ameisensäuren und der Isotopenaustausch studiert wurden. Die Metallfäden hatten einen Durchmesser von 0,05 mm und eine Länge von rund 2 m. Die große Länge war erforderlich, um die bei kleinen Drucken merkliche Wärmeableitung durch die Zuführungen klein zu halten und eine hinreichende Temperaturkonstanz über die Katalysatorlänge zu sichern. Der Widerstand des Drahtes wurde bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck mit Hilfe einer Brückenschaltung gemessen, wobei dies mit einer solchen Stromstärke geschah, daß einerseits der Draht nicht erwärmt wurde und andererseits die für eine hinreichende Genauigkeit erforderliche Leistung gegeben war.

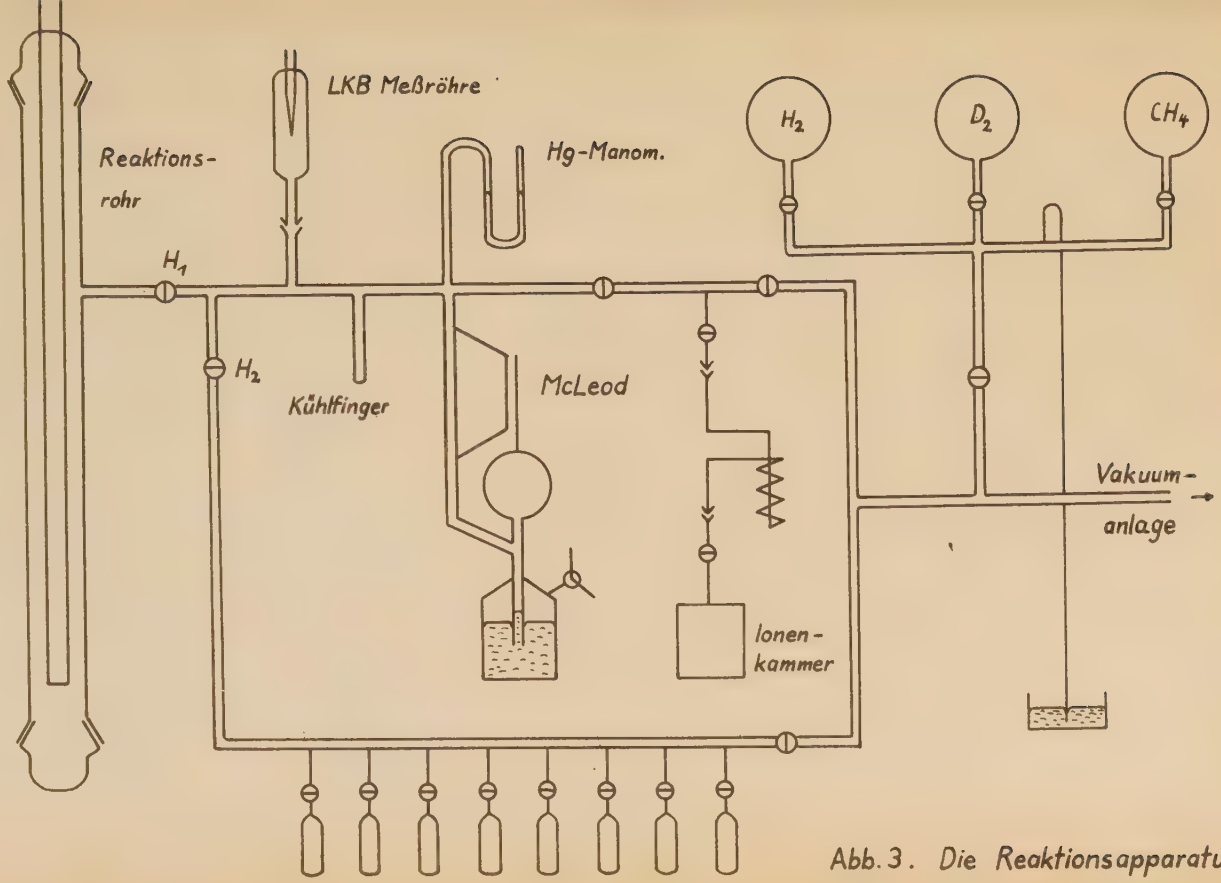


Abb. 3. Die Reaktionsapparatur

Mit Hilfe der bekannten Formel

$$R_t = R_o \ (1 + ß \cdot t)$$

R_t = Widerstand bei t^o C

R_o = Widerstand bei 0^o C

ß = Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes

ließ sich dann bei gegebenen Werten von R_t, t und ß R_o bestimmen. Umgekehrt kann aus einer Messung von R_t die Temp. t entnommen werden.

Der Kontaktfaden wurde also für katalytische Zwecke elektrisch geheizt, sein elektrischer Widerstand gemessen und zur Temperaturbestimmung verwandt. Das Reaktionsrohr war außen von einem elektrischen Heizmantel umgeben, der meistens auf 50^oC aufgeheizt wurde und somit, da die Fadentemperatur durchwegs höher war, für ein konstantes Temperaturgefälle zwischen Faden und Wand des Reaktionsgefäßes sorgte.

b. Druckmessung

Zur Messung der Ameisensäuredrucke diente das LKB-Vakuummeter mit einem Druckbereich von 1.10^{-3} bis ca. 5 torr (Die Meßröhre ist in Abb. 3 skizziert). Das Gerät ist seinem Prinzip nach ein Wärmeleitungsmanometer und hat als druckempfindliches Element einen feinen Draht, der je nach Druck und damit Wärmeableitung des ihn umgebenden Gases verschiedene Temperaturen und demzufolge verschiedene Widerstandswerte annimmt. Da die Wärmeleitung auch von der Gasart abhängt, sind mit diesem Manometer keine absoluten Druckmessungen möglich. Es muß für einen speziellen Verwendungszweck geeicht werden. Die Eichung erfolgte so, daß

bei HCOOH-Drucken von 2 und 10^{-4} torr die wahren Werte, die durch das Hg- bzw. McLeod-Manometer ermittelt wurden, auch vom Instrument angezeigt wurden, was man durch Verstellen von zwei Empfindlichkeitspotentiometern erreichen konnte. Mit Hilfe von Kältemischungen um den an der Apparatur angebrachten Kühlfinger (Abb. 3) und der Dampfdruckkurve von Ameisensäure konnte man dann leicht verifizieren, daß die Druckanzeige in dem für uns wichtigen Bereich von 0,1 - 2 torr gültig war.

Größere Dampfdrucke als 1,5 - 2 torr wurden mit dem Hg-Manometer gemessen.

Das McLeod Manometer gestattet in einem Bereich von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ torr die Druckmessung von Gasen, die weitgehend dem idealen Gasgesetz gehorchen. Es diente in unserem Fall der Bestimmung von Wasserstoffdrucken.

Wollte man bestimmte Partialdrucke von Ameisensäure und Wasserstoff gleichzeitig in der Apparatur haben, so ließ man zuerst die Ameisensäure bis zum gewünschten Druck einströmen und dann erst den Wasserstoff, nachdem man zuvor die Ameisensäure quantitativ im Kühlfinger mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auskondensiert hatte.

c. Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Ameisensäure wurde gemessen, indem man die zeitliche Zunahme des Wasserstoffdrucks (zusammen mit der des eventuell vorhandenen CO-Gases) registrierte. Man brachte dazu einen gewissen Ameisensäuredampfdruck bei geöffneten Hähnen H_1 und H_2 (Abb. 3) sowohl in den Reaktions- als auch in den Manometerraum und startete

bei wieder geschlossenem Hahn 2 die Reaktion durch Einschalten des den Kontaktdraht heizenden Stroms. In wenigen Sekunden brachte man den Draht durch Regelung der Stromstärke auf eine vorher am veränderlichen Normalwiderstand der Brückenschaltung eingestellte Temperatur. Zur Messung des Wasserstoffdruckes unterbrach man die Reaktion und fror die Ameisensäure auch des Reaktionsvolumens im Kühlfinger aus. Bestimmte man nämlich bei geschlossenem Hahn 1 und fortlaufender Reaktion den Wasserstoffdruck nur im Meßvolumen, so kam man zu falschen Ergebnissen, da während einer Reaktion zwischen beiden Volumina ein H_2 - Partialdruckgefälle vorhanden war.

Die gemessenen Geschwindigkeiten werden in torr H_2/min. angegeben, wobei sich der Druck auf Reaktions- und Meßvolumen bezieht.

2. Tritiumanalysen

Tritium ist ein ß- Strahler mit einer Halbwertszeit von 12,3 Jahren. Die Maximalenergie dieser ß-Strahlung beträgt 0,018 MeV und ist im Vergleich mit der Strahlung anderer radioaktiver Elemente sehr schwach. Selbst die dünnsten Fenster der sogenannten Endfensterzählrohre absorbieren diese Strahlung noch vollständig, weshalb man zur Analyse von T entweder Durchflußzählrohre ohne abschließende Fenster oder Gaszählrohre bzw. Ionisationskammern benützt, d. h. die Messung der Strahlung erfolgt in der Gasphase.

Wir benutzten für unsere Analysen eine Ionisationskammer mit dazugehörigem Verstärker der Firma Nuclear Chicago, Modell 6000. Das zu zählende Tritium wird entweder als Wasser-

stoff oder als Methan in die evakuierte Kammer geleitet, wobei letztere aber in der Regel nur einen Fülldruck von einigen torr erreicht; anschließend wird die Kammer mit nicht radioaktivem Methan auf Atmosphärendruck aufgefüllt. Tritiumhaltiger Wasser- oder Ameisensäuredampf kann nicht als Füllgas für die Ionisationskammer verwendet werden, da dabei Schwierigkeiten auftreten, auf die später noch eingegangen werden soll.

a. Radioaktivität des Ausgangsmaterials

Um die Ausgangsaktivität unserer tritiierten Ameisensäuren zu ermitteln, war es also notwendig, diese in ein geeignetes Zählgas zu überführen. Wir hielten uns dabei an die von der Herstellerfirma des Gerätes aufgestellte Vorschrift, die sich eng an ein von WILZBACH (Lit. 26) angegebenes Verfahren anlehnt. Dabei wurden 5-10 mg der auf das 1000fache verdünnten Ameisensäure (um in einen günstigen Meßbereich des Verstärkers zu kommen) zusammen mit 1 g Zn und 0,1 g $NiO\text{-}Ni_2O_3$, das als Katalysator wirkt, in einer evakuierten Glasbombe mit leicht abbrechbarer Spitze ca. 3 Stunden auf 630° erhitzt. Das Tritium der Probe fiel in einer Mischung von Wasserstoff und Methan an. Die Bombenrohre wurden aus Supremax-Glas angefertigt. Die Glasrohre, die einen äußeren Durchmesser von 13 mm hatten, wurden hierzu in geeignet lange Stücke geschnitten und einseitig verschlossen. Die Ameisensäure wurde dann in eine dünne Glasampulle eingewogen, die man beim Verschließen in dünne, leicht abbrechbare Spitzen auszog, und zusammen mit dem Zink- und Nickeloxydpulver in das Bombenrohr gebracht. Vor einem Sauerstoff-

gebläse wurde das Rohr nun vor seinem offenen Ende zu einer Kapillare ausgezogen, mit einer Vorpumpe auf ca. 0,1 torr evakuiert und an der verengten Stelle abgeschmolzen. Die Ampulle mit der Säure wurde durch Schütteln zertrümmert. Bevor man die Bombenrohre in den Ofen einbrachte, steckte man sie in Schutzhüllen aus Eisen.

Nach der Reduktion wurde das Bombenrohr zur Überführung des aktiven Gases in die Ionenkammer in eine dafür geeignete Vorrichtung gebracht (Abb. 4), Ionenkammer und übriges Volumen bis zu Hahn 3 über Hahn 2 evakuiert und

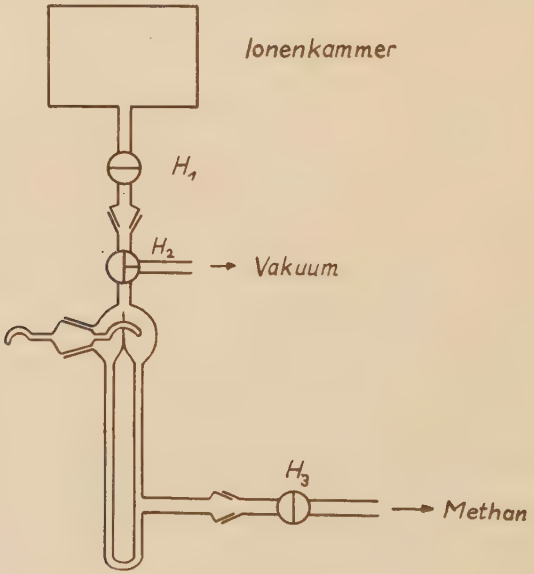


Abb. 4: Vorrichtung zur Füllung der Ionenkammer

einmal mit Methan, das durch Hahn 3 strömte, gespült. Dann brach man die Spitze des Bombenrohres mit einem drehbaren Hebel ab und ließ das Gas in das ganze Volumen ausströmen. Das zwischen H_1 und H_3 befindliche radioaktive Gas, das

1/5 der Gesamtmenge ausmachte, füllte man bis zu Atmosphärendruck mit Methan auf und ließ es nach einer Durchmischungszeit über H_1 in die noch leere Ionenkammer expandieren. Durch Wiederholen dieses Vorganges gelangte es schließlich nahezu quantitativ in diese. Wie bereits erwähnt, brachte man dann mit weiterem Methan die ganze Kammer auf Atmosphärendruck.

Die Ionisationsströme betrugen bei einer angelegten Spannung von 170 V 10^{-14} - 10^{-12} Amp. Sie wurden nach dem Schwingkondensatorprinzip verstärkt und mit einem Schreiber registriert.

Die Messungen nach der beschriebenen Methode waren exakt und konnten auf 1% reproduziert werden. Der memory-Effekt nach zweimaligem Spülen mit Methan betrug weniger als 1%. Analog durchgeführte Versuche mit inaktiver Ameisensäure ergaben keinen Nulleffekt.

b. Sonstige Analysen

Bei Aktivitätsbestimmungen des aus der Dehydrierung der Ameisensäure stammenden tritiumhaltigen Wasserstoffs war, wie in Vorversuchen festgestellt wurde, zu beachten, daß selbst Spuren von aktivem oder inaktivem Ameisensäuredampf in der Ionenkammer offensichtlich durch Adsorption an den Isolatoren Ströme verursachten, die die Ergebnisse beträchtlich verfälschen konnten. Auch der memory- Effekt war in solchen Fällen sehr hoch und konnte praktisch nur durch Ausheizen der Ionenkammer beseitigt werden. Quantitatives Ausfrieren von Ameisensäure war nun bei Anwesenheit von nicht kondensierbaren Gasen wie Wasserstoff unmöglich, weshalb wir

unsere Gasproben nur über eine enge und mit flüssigem Stickstoff gekühlte Glaswendel in die Ionisationskammer strömen ließen (Abb. 3). Trotzdem blieb ein Nulleffekt vorhanden, dessen Größe wir mehrmals durch Arbeiten mit nicht radioaktivem Gas bestimmten und bei der Auswertung der Meßergebnisse berücksichtigten.

3. Auswertung der Tritiumanalysen

a. Berechnung der Isotopeneffekte

Zur Bestimmung von kinetischen Isotopie-Effekten bei Konkurrenzreaktionen, wie sie die Zersetzungen der Tritioameisensäuren darstellen, sind drei Bestimmungsgrößen zu ermitteln:

R_{ao} = Isotopenverhältnis des Ausgangsmaterials

R_{bt} = Isotopenverhältnis des bis zur Zeit t angesammelten Produktes

f = Umsatz nach der Zeit t

Der Isotopie-Effekt α errechnet sich dann für eine erste Reaktionsordnung, wie sie im wesentlichen bei unseres Messungen vorliegt (S.35), zu (Lit. 27):

$$\alpha = \frac{\ln\left(1 - \frac{f \cdot (R_{ao} + 1)}{R_{bt} + 1}\right)}{\ln\left(1 - \frac{R_{bt} \cdot f \cdot (R_{ao} + 1)}{R_{ao} \cdot (R_{bt} + 1)}\right)} \qquad (7)$$

Dieser Ausdruck vereinfacht sich, wenn die markierte Substanz nur in Spurenmengen enthalten ist. Mit $R_{ao} \ll 1$ und $R_{bt} \ll 1$ folgt aus (7):

$$\alpha = \frac{\ln (1 - f)}{\ln \left(1 - \frac{R_{bt}}{R_{ao}} \cdot f\right)} \qquad (8)$$

Läßt man den Umsatz gegen Null gehen, so wird α das Verhältnis von 2 Radioaktivitätsmessungen:

$$(\alpha)_{f \rightarrow o} = \frac{R_{ao}}{R_{bt}} \quad . \qquad (9)$$

Der aus einer Zersetzung stammende Wasserstoff wurde, wie schon bemerkt, in die evakuierte Ionenkammer überführt. Der Druck, der sich dabei einstellte, wurde mit dem McLeod gemessen und bewegte sich in der Größenordnung von 10^{-2} torr. Nach Auffüllung der Ionenkammer mit Methan wurde ein Strom gemessen. Dieser Strom ist dem Partialdruck des aktiven Wasserstoffs proportional, was unmittelbar einzusehen ist und auch durch das Experiment bestätigt wurde. Für die praktische Anwendung schreibt man deshalb Formel (9) um:

$$(\alpha)_{f \rightarrow 0} = \frac{\text{berechneter Strom ohne Isotopie-Effekt/torr } H_2}{\text{gemessener Strom/torr } H_2} \qquad (9a)$$

Der Nenner ergibt sich unmittelbar aus Druck- und Strommessung. Der Zähler errechnet sich wie folgt:

Die oben beschriebene Bestimmung der Ausgangsaktivität der Ameisensäuren führte zu Größen mit der Dimension Amp/g, die sich auch auf Größen der Dimension µC/g umrechnen lassen, was aber für den weiteren Gang der Überlegung unwichtig ist. Die ermittelten Werte sind:

TCOOH : $1{,}185 \cdot 10^{-7}$ Amp/g $\triangleq$ $1{,}115 \cdot 10^{5}$ µC/g

HCOOT : $6{,}54 \cdot 10^{-8}$ Amp/g $\triangleq$ $6{,}15 \cdot 10^{4}$ µC/g

Für das Tritiumwasser, das bei der Darstellung von TCOOH als Abfallprodukt angefallen war, ergab die Analyse:

HTO : $3{,}10 \cdot 10^{-7}$ Amp/g $\triangleq$ $2{,}92 \cdot 10^{5}$ µC/g.

Wenn nun in einem Volumen ein bestimmter, aus einer Dehydrierungsreaktion stammender Wasserstoffpartialdruck gemessen wird, so bedeutet das, daß genau die Menge Ameisensäure, die zur Erzielung des gleichen Druckes in dem Volumen auf Grund idealer Gasgesetze notwendig ist, zerfallen sein muß.

Unter Anwendung idealer Gasgesetze, des Molvolumens und Molgewichts von HCOOH ist die

$$\text{Anzahl der gr HCOOH/ccm} = 2{,}70.10^{-6}.p(\text{torr}).\ \frac{273}{273+T(^{\circ}C)}\ . \qquad (10$$

Bei einer Zimmertemperatur von 20°C und einem Druck von 1 torr und unter Berücksichtigung des Volumens der Ionenkammer (IK) von 250 ccm folgt aus Relation (10) :

Anzahl der gr HCOOH in der IK bei 1 torr = $6{,}30 \cdot 10^{-4}$ gr/torr.

Der berechnete Strom ohne Isotopie-Effekt/torr H_2 = HCOOH ergibt sich mit den angegebenen Ausgangsaktivitäten bei

TCOOH zu $6{,}30 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}185 \cdot 10^{-7} = 7{,}47 \cdot 10^{-11}$ Amp/torr

und bei

HCOOT zu $6{,}30 \cdot 10^{-4} \cdot 6{,}54 \cdot 10^{-8} = 4{,}12 \cdot 10^{-11}$ Amp/torr.

b. Berechnung der Austauschgeschwindigkeiten

Für Messungen der Austauschgeschwindigkeiten z.B. nach der Reaktionsgleichung

$$HCOOT + H_2 \rightleftharpoons HCOOH + HT$$

hatte der vorgegebene Wasserstoffdruck meistens die gleiche Größe wie der Ameisensäuredampfdruck (1 torr). Nimmt man einen 100%igen Austausch an, der natürlich wegen Einstellung

des Isotopengleichgewichts nie erreicht werden kann, so kann man auf Grund der gegebenen Ausgangsaktivität und der Volumverhältnisse den Strom berechnen, der sich bei Expansion des im Reaktionsrohr befindlichen Wasserstoffs in die Ionenkammer dort einstellen würde, und dann den berechneten Strom zum tatsächlich gemessenen in Beziehung setzen.

Das sei an einem Beispiel näher erläutert:
Bei einer Kontakttemperatur von 100°C wurde obige Reaktion bei gleichen Partialdrucken von 1 torr und einer Dauer von 16 Stunden studiert. Die Reaktionsgase hatten durch die Mantelheizung eine Temperatur von 50°C. Unter diesen Bedingungen liegt die Ameisensäure nach WARING (Lit. 28) in monomerer Form vor. Wenn wir die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes voraussetzen, befinden sich bei 1 torr und 50°C im Reaktionsraum, der ein Volumen von 687 ccm hat, unter Anwendung von Relation (10) auf S. 28

$$2{,}70 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{273}{273 + 50} \cdot 687 = 1{,}56 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Ameisensäure. Diese Menge entspricht nach vollständigem Umsatz einem Ionisationsstrom von

$$1{,}56 \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}54 \cdot 10^{-8} = 1{,}02 \cdot 10^{-10} \text{ Amp},$$

wovon aber auf Grund der Volumverhältnisse nur 15,9%, d.h.

$$1{,}02 \cdot 10^{-10} \quad 0{,}159 = 1{,}64 \cdot 10^{-11} \text{ Amp.}$$

in der Ionenkammer gemessen werden können. Tatsächlich wurde kein Strom gemessen, obwohl neben dem Nulleffekt $5 \cdot 10^{-14}$ Amp. mit guter Genauigkeit hätten festgestellt werden können. Der Austausch betrug in 16 h deshalb weniger als

$$\frac{5 \cdot 10^{-14}}{1{,}64 \cdot 10^{-11}} \approx 3 \cdot 10^{-3}, \text{ d. h. } 3 \text{ ‰} .$$

Das entspricht einer Austauschgeschwindigkeit <

$$< \frac{3 \cdot 10^{-3}}{16 \cdot 60} \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ torr HT/min.}$$

Austauschgeschwindigkeiten mit TCOOH und HTO wurden analog berechnet.

4. Meßgenauigkeit

Messungen des Ameisensäuredampfdruckes zu Beginn einer Reaktion mit dem LKB-Manometer bzw. mit dem Hg-Manometer weisen einen maximalen Fehler von 10% auf. Auch Angaben von Wasserstoffdrucken im Bereich von 1 torr sind mit einem solchen Fehler behaftet.

Wasserstoffdruckmessungen mit dem McLeod sind auf 1% genau. Fehler, die durch ungenügendes Ausfrieren der kondensierbaren Gase entstehen können, spielen unseres Erachtens bei Druckmessungen keine Rolle, denn das Ausfrieren wurde so lange fortgesetzt, bis sich keine Druckänderungen mehr ergaben.

Die Apparatur wurde in gewissen Abständen auf ihre Dichtigkeit überprüft. Fehler durch Zulauf von Luft waren stets kleiner als 1%.

Die Temperatur des Kontaktdrahtes wurde ungefähr auf 1% genau konstant gehalten. Ihre Regelung erfolgte manuell. Die Genauigkeit, mit der ihr absoluter Wert ausgemacht werden kann, hängt im wesentlichen davon ab, mit welcher Genauigkeit der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes (in unserem Fall von Pt) in den in Frage kommenden Bereichen gegeben ist. Unseren Abschätzungen nach ist bei Temperaturangaben ein maximaler Fehler von 5% vorhanden.

Fehler, die bei Aktivitätsbestimmungen der Tritiumproben auftreten, rühren vor allen Dingen vom Nulleffekt her. Dieser war bei den verschiedenen Arbeitsmethoden nicht immer gleich groß und wurde vor oder nach den Messungen mit aktiven Substanzen durch analoges Vorgehen mit inaktivem Material bestimmt. Durch Nulleffekte hervorgerufene Ionisationsströme erreichten Werte bis zu 3.10^{-14} Amp, während Meßströme bis 10^{-12} A. notiert wurden. Immer wurde unter solchen Bedingungen gearbeitet, daß die Meßeffekte mindestens um den Faktor 10 größer waren als die entsprechenden Nulleffekte.

Der memory-Effekt, d.h. die Tatsache, daß nach mehrmaligem Spülen der Ionenkammer mit trockenem inaktiven Methan immer noch eine, wenn auch geringe "Aktivität" gemessen wird, war stets kleiner als der Nulleffekt und wurde, da er bei Analysen von aktivem wie auch inaktivem Material immer gleich groß war, auf Feuchtigkeitseinflüsse zurückgeführt. Er wird bei Berücksichtigung des Nulleffektes bereits mitberücksichtigt.

Fehler, die man bei der Auswertung der Tritiumanalysen durch Anwendung der Formel (9), die streng genommen nur für den Umsatz Null gilt, anstatt Formel (8) macht, lassen sich unschwer abschätzen, denn (8) entsteht aus (9) durch Reihenentwicklung des Logarithmus und Abbrechen nach dem 1. Glied. Bei einem Umsatz von 5% und einem Isotopeneffekt von 2 ist der gemachte Fehler etwa 1%. Er addiert sich zum Gesamtfehler (relativen Größtfehler), der sich für den Isotopeneffekt der Tritiumproben (ohne Berücksichtigung des Umsatzes) wie folgt ergibt:

Aus Formel (9a) und den sich anschließenden Überlegungen er-

sieht man leicht, daß sich α als ein Potenzprodukt

$$\alpha = C \cdot A^a . P^b . V^c . T^d . I^e$$

darstellen läßt, wobei C eine Konstante, A die Anfangsaktivität, P der Druck des aktiven Wasserstoffgases in der Ionenkammer, V das Volumen der Ionenkammer, T die Zimmertemperatur in ^{o}K und I die Differenz zwischen Meß- und Nullstrom bedeuten. Da die absoluten Beträge der Exponenten a, b, c usw. alle 1 sind, wird der relative Größtfehler von α :

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta I}{I} .$$

Mit Berücksichtigung des aus dem Umsatz entstehenden Fehlers und der abgeschätzten Werte der anderen Fehler wird daraus:

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = 0{,}01 + 0{,}01 + \frac{1}{250} + \frac{1}{293} + 0{,}02 + 0{,}01 = 0{,}057.$$

Die obigen Betrachtungen führen aber nicht an den Kern der Sache, weil sie die oft erheblichen Streuungen der Meßpunkte nicht erklären können. Diese Streuungen haben ihre Ursache vor allen Dingen in Aktivitätsschwankungen des Katalysators. Im nächsten Abschnitt wollen wir darauf noch näher eingehen.

V. Meßergebnisse

1. Die Katalysatoren

Wir begannen unsere Untersuchungen an einem Nickelkontakt, da über den Zerfall der Ameisensäure an Ni ein besonders reichhaltiges, jedoch nicht immer einheitliches Material vorliegt. Die Aktivität des Nickel aber zeigte starke Schwankungen, die oft nicht unter Kontrolle gebracht werden konnten. Wir vermuteten, daß diese Schwankungserscheinungen mit der relativ hohen Wasserstofflöslichkeit in Ni (Lit. 29) zusammenhängen.

Die Aktivität eines Pt-Fadens, den wir dann statt Ni verwendeten, war über lange Zeiten auch nicht stabil, gestattete aber immerhin Messungen, die miteinander verglichen werden konnten.

Wenn auch Pt eine etwa um den Faktor 10 geringere Wasserstofflöslichkeit als Ni aufweist (Lit. 29), so hat diese doch zweifellos einen Einfluß auf die Aktivität: Durch Aufheizen des Katalysators auf 800°C in einer Wasserstoffatmosphäre (0,5 torr) stieg die Aktivität ungefähr auf das 20fache des ursprünglichen Wertes an, durch Aufheizen auf die gleiche Temperatur im Vakuum konnte sie wieder gesenkt werden. Aufheizen auf 600° in H_2 - Atmosphäre hatte keine Aktivitätssteigerung zur Folge. (Die angegebenen Tempp. wurden jeweils für 5 Minuten aufrechterhalten.) Eine durch Glühen in Wasserstoff gesteigerte Aktivität sank erst nach Tagen wieder auf normale Werte, wenn man Zersetzungsreaktionen zwischen 200 und 300° durchführte. Da nun Pt mit zunehmender Temperatur

mehr Wasserstoff löst, läßt sich das oben geschilderte Verhalten verstehen, wenn man gleichzeitig auch beachtet, daß bei tiefen Temperaturen die Kinetik der Aufnahme sowie der Abgabe von Gasen sich stark verzögern kann.

Leichter scheint sich nun der aus einer Reaktion stammende Wasserstoff zu lösen, denn oftmals brachte ein nicht unbedingt langes Einfahren des Katalysators bei niedrigen Temperaturen eine Aktivitätserhöhung mit sich. Auf eine mögliche Deutung wollen wir in der Diskussion der Meßergebnisse eingehen.

Auch RIEKERT (Lit. 30) findet bei seinen Untersuchungen über den katalysierten Ameisensäurezerfall eine starke Abhängigkeit der Aktivität seiner Platin-Kontakte von deren Vorbehandlung: An einem vor der Reaktion in Wasserstoff bei 1200°C ausgeglühten Platin ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit stets erheblich größer als an einem zuvor in Sauerstoff oder nacheinander in H_2, O_2 und H_2O geglühten Platin. Die Geschwindigkeit der darauffolgenden Desaktivierung eines mit H_2 vorbehandelten Kontaktes ist nach der zitierten Arbeit von der eingestellten Zersetzungstemperatur abhängig und zwar ist sie bei hohen Temperaturen größer als bei niedrigen.

Zur Deutung seiner Ergebnisse nimmt RIEKERT ähnlich unseren, im Diskussionsteil näher ausgeführten Überlegungen an, daß an Metall fest chemisorbierter Wasserstoff (oder Sauerstoff) die Zerfallsgeschwindigkeit von Ameisensäure mitbestimmt. Darüberhinaus weist er darauf hin, daß bei tiefen Temperaturen neben dem Zerfall der Ameisensäure zu gasförmigen Stoffen eine Ausscheidung von festem Kohlenstoff etwa nach

$$2\ HCOOH \longrightarrow C + 2H_2O + CO_2$$

untergeordnet stattfinden kann, wodurch die wirksame Katalysatoroberfläche und damit auch die Aktivität vermindert wird. Ein Umsatz von CO_2 oder H_2O mit vorhandenem Kohlenstoff zu CO (+ H_2) bei höheren Tempp. hingegen bedeutet eine Reaktivierung des Kontaktes. Möglicherweise waren Vorgänge wie die letztgenannten für unsere Aktivitätsschwankungen mitverantwortlich.

2. Zerfall der deuterierten Ameisensäuren

Bevor man die Zerfallgeschwindigkeit einer deuterierten Ameisensäure ermittelte, ließ man den Kontaktdraht bei der gewünschten Temperatur zuerst in einer Reaktion mit der Atmosphäre der jeweiligen Säure einige Zeit vertraut werden. Die Reaktionstemperatur wurde bei vergleichenden Messungen an verschiedenen Säuren immer auf der gleichen Höhe gehalten. Zum Vergleich werden natürlich nur solche Werte herangezogen, bei deren Bestimmung sich die Aktivität nicht änderte, was immer wieder kontrolliert wurde.

a. Reaktionsordnung

Wie Abbildungen 5-9 zeigen, sind die gemessenen Zerfallsgeschwindigkeiten stark vom eingestellten Ameisensäureanfangsdruck abhängig. Während zwischen 180 und 280° C bis zu etwa 1 torr die erste Reaktionsordnung gegeben ist, erfolgt mit zunehmenden Drucken sogar ein Übergang zu höherer Reaktionsordnung (bis zu 1,5). Selbst bei Anfangsdrucken von 10 - 12 torr verlief die Reaktion nicht nach der nullten Ordnung. Auch Messungen an Ni bei 200°, die wir an dieser Stelle auch heranziehen möchten, ergaben bis zu 13 torr Anfangsdruck eine

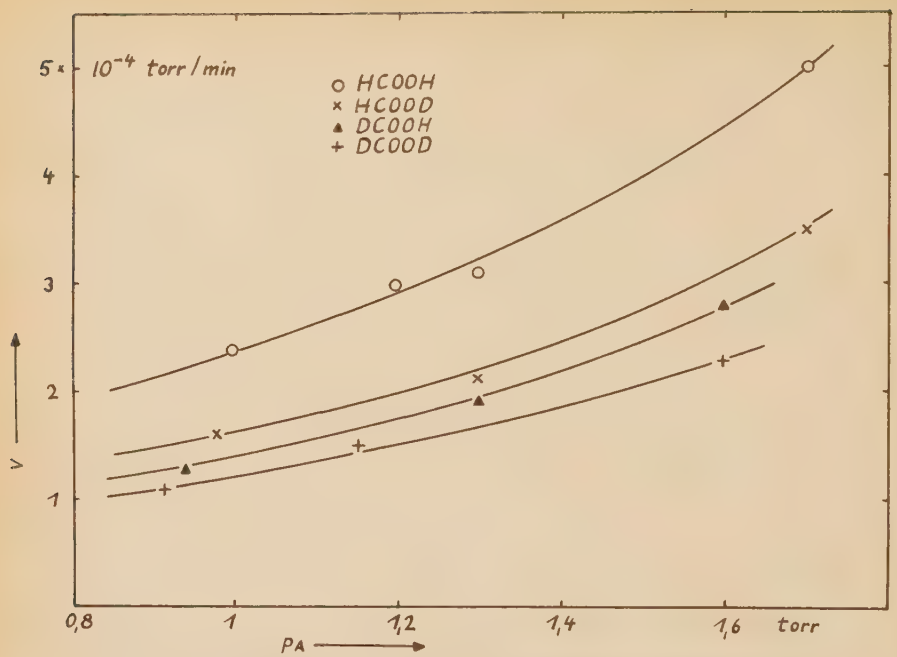


Abb. 5. Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit v der verschieden deuterierten Säuren von ihrem Anfangsdruck p_A an Pt bei 220° C

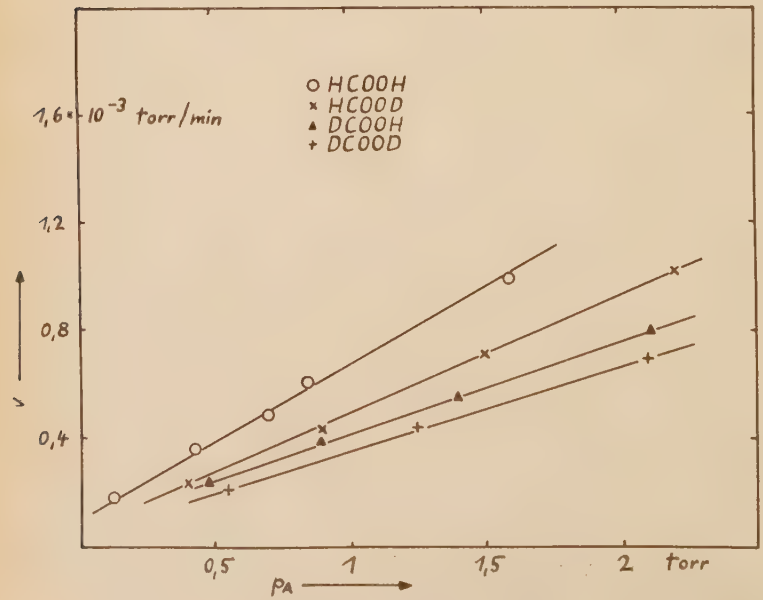


Abb. 6. Kinetik und Isotopie-Effekt an Pt bei 250°

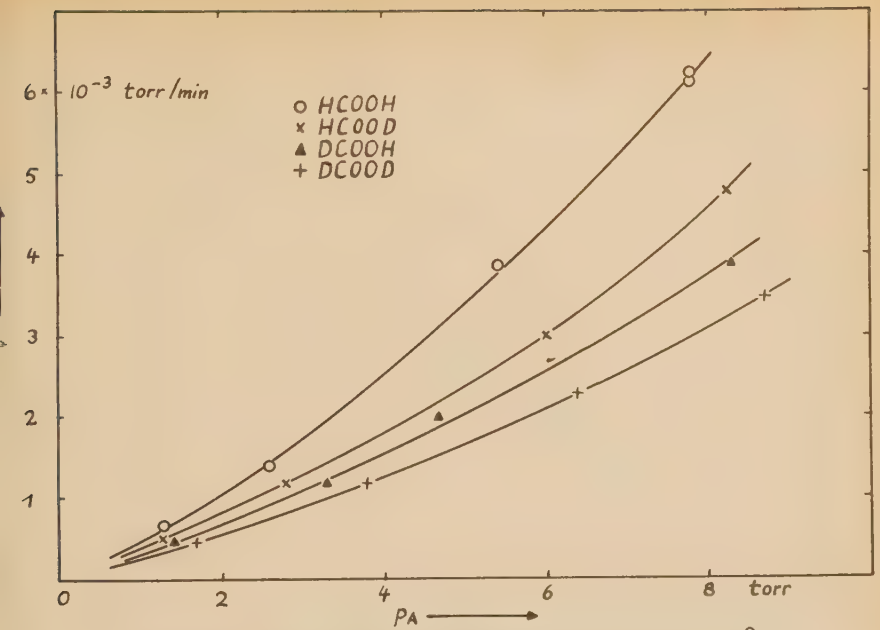


Abb. 7. Kinetik und Isotopie-Effekt an Pt bei 250° C

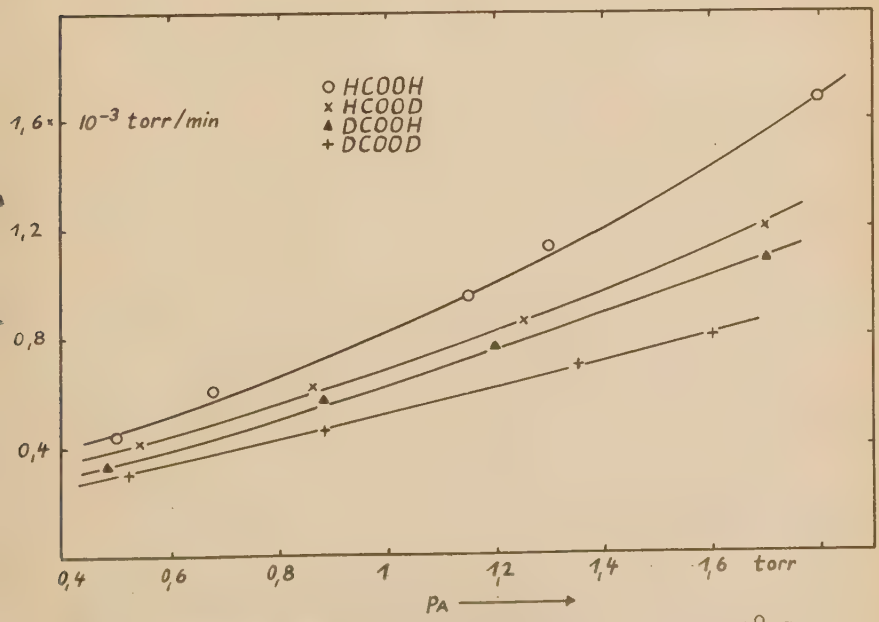


Abb. 8. Kinetik und Isotopie-Effekt an Pt bei 280° C

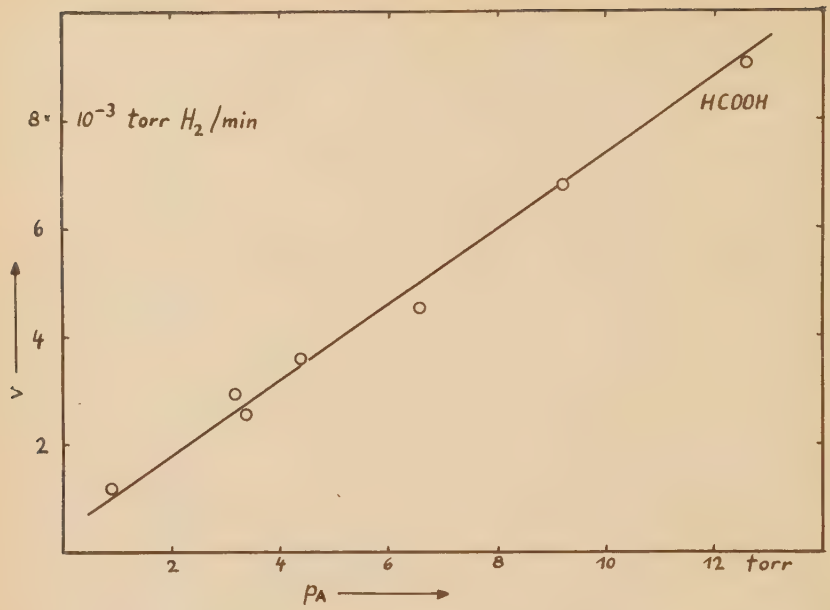


Abb. 9. Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit v vom Ameisensäureanfangsdruck P_A an Ni bei 200°C.

1. Reaktionsordnung. Damit sind unsere Ergebnisse sowohl im Gegensatz zu Literaturangaben (Lit.31,32),als auch weisen sie eine Analogie mit anderen Metallkontakten auf (Lit. 25).

Die Messungen des Isotopeneffekts bei 400 und 600°C und 1 torr, auch an den Tritioameisensäuren, erfolgten ebenfalls aus einer 1. Reaktionsordnung, wie jeweils durch Vorversuche festgestellt wurde.

b. Der kinetische Isotopie-Effekt

In Tab. 2 sind für verschiedene Temperaturen die bei einem Ameisensäureanfangsdruck von 1 torr gemessenen kinetischen Isotopeneffekte als Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten

v angegeben, wie sie sich zum Teil aus den Abb. 5 - 8 berechnen.

Tabelle 2

Gemessene kin. Isotopie-Effekte. $\alpha_{HD} = \frac{v_{HCOOH}}{v_{HCOOD}}$ usw.

°C	220	250	280	400
$\alpha_{HD\ exp.}$	1,41	1,32	1,23	1,14
$\alpha_{HD\ korr.}$	1,52	1,40	1,29	1,17
α_{DH}	1,71	1,55	1,36	1,33
α_{DD}	2,0	1,85	1,71	1,58

Wie in Tabelle 1 auf Seite 17 angeführt, hatte die HCOOD nur einen D- Gehalt von 85%. Bei einem vorhandenen Isotopeneffekt ist deshalb die Zerfallsgeschwindigkeit dieser Säure gegenüber der 100%ig deuterierten größer und deshalb der aus den experimentellen Daten aufgestellte Isotopeneffekt $\alpha_{HD\ exp}$ kleiner als der korrigierte Wert $\alpha_{HD\ korr}$. Dieser errechnet sich auf folgende Weise:

Unter der Voraussetzung, daß bei kleinen Umsetzungen praktisch keine Anreicherung von D in der Ausgangssubstanz erfolgt und daß a und b die Molenbrüche der (100%ig) deuterierten bzw. nicht markierten Ameisensäure sind, d.h., daß a+b = 1 ist, gilt für den experimentellen Wert α_{exp} :

$$\alpha_{exp} = \frac{v_{HH}}{a v_{HD} + b . v_{HH}} = \frac{\frac{v_{HH}}{v_{HD}}}{a + b . \frac{v_{HH}}{v_{HD}}} = \frac{\alpha_{korr}}{a + b\alpha_{korr}} \qquad (11)$$

weil der korrigierte Wert durch

$$\alpha_{korr} = \frac{v_{HH}}{v_{HD}}$$

gegeben ist. Durch Umformung der obigen Gleichung (11) erhält man dann:

$$\alpha_{korr} = \frac{a \cdot \alpha_{exp}}{1 - b \cdot \alpha_{exp}} \quad . \qquad (12)$$

Mit dem Ausdruck (12) und mit a = 0,85; b = 0,15 wurden die Werte der zweiten Zeile von Tab. 2 aus denen der ersten Zeile gewonnen.

Sowohl aus den Abb. 5-8 wie aus Tab. 2 ersieht man, daß die Isotopeneffekte die Relation $\alpha_{HD} < \alpha_{DH} < \alpha_{DD}$ erfüllen und mit steigender Temperatur kleiner werden.

3. Einfluß von H_2 und D_2 auf die Zerfallsgeschwindigkeit

a. Arbeitsweise

Es wurde bei Temperaturen zwischen 200 und 400° der Einfluß von H_2 und vor allem von D_2 auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Ameisensäure untersucht. Bei einem vorgegebenen Säureanfangsdruck bestimmte man zuerst die Geschwindigkeit ohne Vorbelegung und ließ anschließend, während die Säure im Kühlfinger eingefroren war, Wasserstoff zum gewünschten Druck zuströmen. Bevor man die Reaktion wieder startete, ließ man den Wasserstoff bei der jeweiligen Reaktionstemperatur noch 5-10 Minuten lang auf den Kontakt einwirken. War die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen, so konnte man den vorgelegten und den entstandenen Wasserstoff wieder abpumpen und nochmals die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Gasvorbelegung kontrollieren. In allen Fällen war nach der Beendigung der Reaktion der Umsatz kleiner als 2%. Ein durch Veränderung der Ameisensäureausgangskonzentration entstehender Meßfehler war deshalb

praktisch nicht gegeben.

Die Vorbelegungsdrucke bewegten sich zwischen 1 und 5.10^{-2} torr und waren so gehalten, daß daneben die Reaktionsgeschwindigkeit noch gut gemessen werden konnte.

b. Ergebnis

Das Ergebnis vieler Versuche war stets das gleiche: Innerhalb der Meßgenauigkeit beeinflußten weder vorgegebenes H_2 noch D_2 die Zersetzungsgeschwindigkeit von HCOOH, HCOOD, DCOOH und DCOOD an Platin.

Es sei hier vorweggenommen, daß wir einen Einfluß des bei der Reaktion entstandenen und am Platin chemisorbierten Wasserstoffs nicht ausschließen möchten. Es fiel uns nämlich auf, daß die Aktivität des Katalysators, führte man nacheinander Reaktionen mit HCOOH, HCOOD, DCOOH, DCOOD und HCOOH durch ohne gründliches Abpumpen und Einfahren des Kontaktes, beim letzten Experiment gegenüber dem ersten etwas abgefallen war. Dieser Abfall war zwar keineswegs so groß, um den Isotopie-Effekt erklären zu können, aber immerhin deutlich feststellbar.

Daß man bei katalytischen Reaktionen manchmal zwischen dem gleichen Gas unterscheiden muß, je nachdem, ob es zugesetzt ist oder aus der Reaktion stammt, konnten z.B. schon SCHWAB und EBERLE beim Zerfall von Stickoxydul an Platin feststellen (Lit. 33).

4. Der kinetische Isotopeneffekt der Tritioameisensäuren

Die erhaltenen kinetischen Isotopeneffekte bei Tempp. von 400 und 600°C sind in Abb. 10 aufgeführt. Sie sind größer als

die der Deuteroameisensäuren und weisen wie diese einen schwachen Gang mit der Temperatur auf. (Die theoretische Temperaturabhängigkeit gibt z.B. Ausdruck (6) auf Seite 13 wieder.)

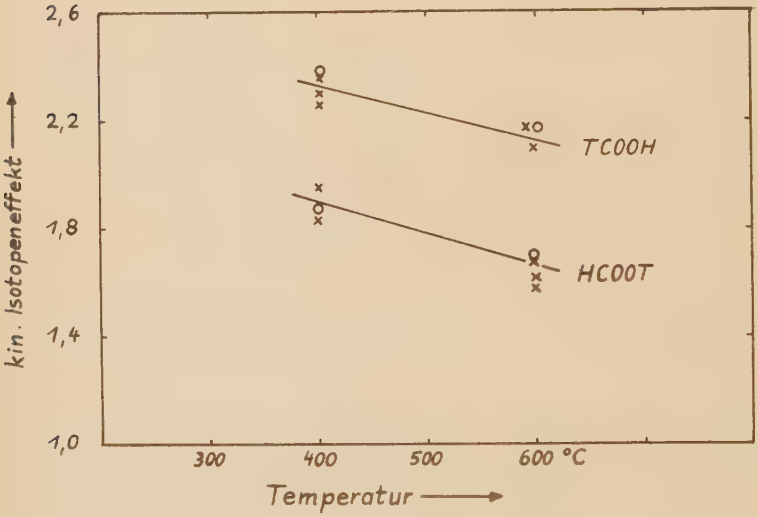


Abb. 10. Abh. der Isotopeneffekte v. d. Temp.
x ohne Zugabe, o mit Zugabe von inakt. Wasserstoff

Für ihre Bestimmung spielen Aktivitätsschwankungen des Katalysators keine Rolle, weil markierte und unmarkierte Molekeln in einer Reaktion zerfallen und es sich somit um eine Konkurrenzreaktion handelt. Trotzdem waren die anfangs gemessenen Werte größer als die hier angegebenen Endwerte, erreichten letztere jedoch bald mit zunehmender Einfahrzeit des Kontaktes. Auch hier ist wieder

$$\alpha_{HT} < \alpha_{TH}.$$

5. Tritiumaustausch zwischen Ameisensäure und Wasserstoff

Eine für die Klärung des Reaktionsmechanismus wichtige Frage ist die, ob in der Gasphase ein katalysierter Wasserstoffisotopenaustausch zwischen Ameisensäure und Wasserstoff nach folgenden Gleichungen stattfindet:

$$HCOOT + H_2 \rightleftharpoons HCOOH + HT$$
$$TCOOH + H_2 \rightleftharpoons HCOOH + HT$$

Wir untersuchten diese Austauschreaktion bei Temperaturen von 100, 400 und 600°C und brachten zu diesem Ende stets gleiche Partialdrucke Ameisensäuredampf und Wasserstoff von 1 torr in das Reaktionrohr. Bei 100°C wird Ameisensäure noch nicht zersetzt, d. h. Tritium im Wasserstoffgas würde nur von einem Austausch herrühren. Bei höheren Temperaturen kann natürlich ein Austausch nur dann festgestellt werden, wenn seine Geschwindigkeit nicht wesentlich kleiner ist als die der Zersetzung.

Den Einzelergebnissen vorgreifend kann man zusammenfassend sagen, daß unter unseren Reaktionsbedingungen ein Isotopenaustausch nicht stattfand, bzw. von der mitkonkurrierenden Zersetzung überdeckt wurde:

100°, HCOOT: In 16 Stunden haben weniger als 3‰ des im Reaktionsrohr enthaltenen T ausgetauscht, d.h. $v_{Austausch} < 3.10^{-6}$ torr HT/min (Berechnung s.S. 30)

100°, TCOOH: In 24 Stunden haben weniger als 1,7‰ des T ausgetauscht, d.h. $v_{Austausch} < 1.10^{-6}$ torr HT/min

400° und 600°, HCOOT und TCOOH: Die Austauschgeschwindigkeit ist um den Faktor 10 kleiner als die jeweilige Zersetzungsgeschwindigkeit.

In Abb. 10 sind die Isotopie-Effekte in Abhängigkeit von der Temperatur auch für die Zersetzungsmessungen eingezeichnet, die unter Anwesenheit von Wasserstoff ausgeführt wurden. Die Meßpunkte reihen sich ganz gut in die anderen ein. Natürlich war es erforderlich, daß die Katalysatoraktivität über einige Zeit konstant blieb, weil ja der aus der Zersetzung stammende Wasserstoff von 10^{-2} torr neben dem zugesetzten von 1 torr nicht nachgewiesen werden konnte. Davon konnte man sich aber durch Druckmessungen und Radioaktivitätsmessungen vorher und nachher leicht überzeugen.

6. Tritiumaustausch zwischen Wasser und Wasserstoff

Da die Bindungsverhältnisse des Tritiumatoms in einer HOT - und einer HCOOT-Molekel in etwa miteinander vergleichbar sind, führten wir auch einige informative Austauschversuche nach der Reaktionsgleichung:

$$HTO + H_2 \longrightarrow H_2O + HT$$

durch. Dieser Austausch an Platin als Katalysator ist zwar schon öfter untersucht worden (Lit. 34, 35), doch lassen sich Rückschlüsse über die Geschwindigkeit bei einer speziellen apparativen Anordnung wie der unsrigen nur schwer ziehen.

Es scheint so zu sein, daß der Isotopenaustausch zwischen Wasser und Wasserstoff schneller vonstatten geht als der zwischen Ameisensäure und Wasserstoff. Für die Austauschgeschwindigkeit v nach obiger Reaktionsgleichung bei 100°C und

Drucken von je einem torr erhielten wir z.B.:

$$v \approx 3{,}5.10^{-6} \text{ torr HT/min.}$$

Unsere Ionenkammer erwies sich jedoch für den Austausch mit Wasser wegen Auftretens hoher Nulleffekte und memory- Effekte als nicht besonders geeignet. Wasser ließ sich nämlich im Gegensatz zu Ameisensäure selbst bei Abwesenheit nicht kondensierbarer Gase nicht quantitativ ausfrieren, obgleich der Gleichgewichtsdruck des H_2O bei -196° nur $\sim 10^{-24}$ torr beträgt. Wir sahen deshalb von eingehenderen Untersuchungen ab.

VI. Diskussion unserer Ergebnisse

1. Der Isotopie-Effekt

Sowohl bei den deuterierten als auch bei den tritiierten Ameisensäuren wurde, wie schon betont, ein kinetischer Isotopie-Effekt gefunden. Wir wollen unseren Werten einmal die gegenüberstellen, die mit Hilfe der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten für homogene Reaktionen und für katalytische Reaktionen in nullter Ordnung berechnet werden können. Wir wollen die auf Seite 13 angegebene Gleichung (6) dazu verwenden und uns auf Deuterium beschränken:

$$\alpha = \exp\left(\frac{E_o^H - E_o^D}{kT}\right) \qquad (6)$$

Unter Benutzung der in der Literatur (Lit. 36) angegebenen Eigenfrequenzen der deuterierten Ameisensäuren kann man leicht (s.S. 9) den Nullpunktsenergieunterschied der isotopen Ameisensäuremolekeln für die OH- und die CH- Gruppe ausrechnen:

OH : $\Delta E_o \approx 1340$ cal/Mol

CH : $\Delta E_o \approx 1030$ cal/Mol

Setzt man diese Werte in Gleichung (6) ein, so ergeben sich für 250°C folgende Isotopeneffekte (Tab. 3):

Tabelle 3: Vergleich gemessener mit errechneten Isotopeneffekte

	α_{HD}	α_{DH}	α_{DD}
gerechnet	3,6	2,7	9,7 (= 3,6 . 2,7)
gemessen	1,40	1,55	1,85

Bei der Ableitung der Gleichung (6) war angenommen worden, daß nur ein einziger Schwingungsfreiheitsgrad für die Konzentration des aktivierten Komplexes Bedeutung besitzt. Das trifft

zweifellos nicht zu, denn $\alpha_{DD} > \alpha_{DH}, \alpha_{HD}$. Wenn wir annehmen, daß beide Wasserstoffbindungen geschwindigkeitsbestimmend gelöst werden, müssen wir die zwei Freiheitsgrade berücksichtigen. Für α_{DD} ergibt sich am Ende dann:

$\alpha_{DD\ theor.} = \alpha_{HD} \cdot \alpha_{DH}$)

In Tabelle 3 sind neben den berechneten Isotopeneffekten auch die bei 250° gemessenen aufgeführt. Aus dieser Gegenüberstellung ersieht man zweierlei:

1. Im Gegensatz zur Theorie ist bei uns $\alpha_{HD} < \alpha_{DH}$.
2. Die berechneten α-Werte sind stets größer als die gemessenen.

Die gleiche Reihenfolge der Isotopie-Effekte wie wir erhielten auch KRAL, WATSON und HIROTA (Lit. 32, 25, 8). Nur VOGL (31) konnte bisher eine mit der Theorie übereinstimmende Reihenfolge feststellen. Das beweist, daß die Voraussetzungen der theoretischen Ableitung auf unseren Reaktionsmechanismus nicht zutreffen. So sprechen z.B. manche Tatsachen dafür, daß die Dehydrierung der Ameisensäure nicht in einem Schritt erfolgt, sondern in zwei Schritten, von denen einer geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die experimentell gefundenen IE. erreichen im allgemeinen nicht die theoretisch berechneten Maximalwerte, da im Übergangszustand eine vollkommene Lösung der Bindung meist nicht gegeben ist und deshalb dort noch eine Nullpunktsenergie vorhanden ist. Nur bei großen Aktivierungsenergien nähern sich experimentelle Werte den berechneten (Lit. 39).

Weiter sind unsere IE nicht aus einer nullten, sondern aus einer ungefähr ersten Ordnung heraus gemessen. Das bedeutet,

daß die Katalysatoroberfläche relativ dünn besetzt sein wird. Vor allem bei höheren Temperaturen wird dann die Geschwindigkeit der Umsetzung nicht allein durch die chemische Oberflächenreaktion bestimmt sein, sondern auch durch Diffusionsvorgänge (Lit. 38). Im Bereich ausschließlich bestimmender Diffusionsgeschwindigkeit sinkt α_{DD} auf den theoretischen Wert von $\sqrt{48/46} = 1{,}04$.

2. Auf den Isotopie-Effekt einflußnehmende mögliche Faktoren

a. Hemmung durch Wasserstoff

Eine Wasserstoffhemmung der Reaktionsgeschwindigkeit kann zwei Gründe haben: Zugesetzter Wasserstoff kann zugleich mit der Ameisensäure adsorbiert werden und damit die katalytisch wirksame Oberfläche verkleinern. Er kann aber auch direkt in das Reaktionsgeschehen eingreifen, und auf diesen Fall wollen wir etwas näher eingehen:

Wenn die Ameisensäure aus einer nichtdissoziativen Adsorption heraus in einem Schritt zu H_2 und CO_2 zerfällt, scheint ein Eingriff vorgelegten Wasserstoffs in die Reaktion wenig wahrscheinlich, und die negativen Ergebnisse unserer Vorbelegungsversuche wären verständlich. Bei einer Zersetzung in zwei oder mehreren Schritten kann unseres Erachtens ein Einfluß von Wasserstoff nur dann vorhanden sein, wenn er chemisorbiert ist. Es kann nun durchaus möglich sein, daß unsere Vorbelegungsversuche, vor allem mit Deuterium, nur deshalb keine Hemmung ergaben, weil bei den normalen Kontakttemperaturen eine dissoziative Chemisorption von Wasserstoff, die natürlich eine Aktivierungsenergie erfordert, noch nicht mit

merklicher Geschwindigkeit vorhanden war. Wie wir schon auf Seite 41 bemerkten, müssen wir diese Frage noch offen lassen.

Die Tatsache, daß Platin die Einstellung des Gleichgewichts

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2\,HD$$

relativ gut katalysiert (Lit. 39), muß nicht ein Widerspruch zu unseren obigen Überlegungen sein, denn diese Austauschreaktion kann über adsorbierte Wasserstoffmolekeln unter Dehnung von intramolekularen Bindungen nach dem sogenannten LANGMUIR-HINSHELWOOD- Mechanismus (Lit. 40) gehen:

$$PtH_2 + PtD_2 \rightleftharpoons 2PtHD,$$

der entgegen dem BONHOEFFER- und dem ELEY- Mechanismus keine chemisorbierten Atome postuliert.

b. Vorgelagerter Isotopenaustausch

Bei geschwindigkeitsbestimmend verlaufenden Reaktionsschritten einiger in der Literatur angegebener Mechanismen, auf die wir im nächsten Abschnitt näher eingehen, ist entweder für DCOOH (TCOOH) oder für HCOOD(T) kein kinetischer Isotopeneffekt zu erwarten, was entgegen aller Erfahrung ist. Findet jedoch ein diesen Schritten vorgelagerter schneller Isotopenaustausch nach

$$HCOOD + DCOOH \rightleftharpoons DCOOH + HCOOD \rightleftharpoons HCOOH + DCOOD$$

statt, so ist wieder ein nunmehr scheinbarer Effekt meßbar. Auf Grund unserer Austauschversuche mit Tritium können wir aber einen schnellen Austausch zumindest auf dem Weg über gasförmigen Wasserstoff verneinen. Ebenso müssen wir eine Verfälschung des Isotopeneffekts etwa nach

$$HCOOH + HT \rightarrow HCOOT + H_2 \rightarrow CO_2 + HT + H_2$$

oder nach

$$HCOOT + H_2 \longrightarrow HCOOH + HT \longrightarrow CO_2 + H_2 + HT$$

ausschließen.

Zu ähnlichen Schlußfolgerungen kommt HIROTA (Lit. 8), nach dessen Messungen ein Deuteriumaustausch zwischen dem sauren Wasserstoff der Ameisensäure und gasförmigem Wasserstoff an Ag nicht und an Ni nur sehr langsam stattfindet. Nachdem kein Austausch des aciden Wasserstoffs beobachtet werden konnte, kann dies auch für den hinsichtlich seiner Austauschbarkeit stabileren (Lit. 41), an C gebundenen Wasserstoff verneint werden.

3. Der Reaktionsmechanismus

Wenn wir aus der Vielzahl der möglichen Reaktionsmechanismen für die katalytische Zersetzung der Ameisensäure auf Grund veröffentlichter Ergebnisse und unserer Messungen einen auswählen, so möchten wir für uns keineswegs in Anspruch nehmen, daß dieser auf alle unter den verschiedensten experimentellen Bedingungen gemachten Untersuchungen zutrifft, sondern wir behalten speziell unsere Ergebnisse und unseren Pt-Kontakt im Auge.

a. Aufzählung verschiedener Vorschläge

Ausgangspunkt der vorgeschlagenen Mechanismen ist entweder die Existenz eines kinetischen Isotopeneffektes oder eines auf der Katalysatoroberfläche existierenden Formiats oder die isotope Zusammensetzung des bei der Zersetzung von HCOOD oder DCOOH entstehenden Wasserstoffs, sowie natürlich die Tatsache, daß die metallkatalytische Zersetzung eine Dehydrierung

ist.

Beginnen wir mit dem Formiat-Mechanismus nach SACHTLER und Mitarb. (Lit. 15, 42):

1. $HCOOH \longrightarrow HCOO_a^- + H_a^+$

Der Index a bedeutet adsorbiert, (a) adsorbiert oder gasförmig)

Nach der dissoziativen Chemisorption 1 kommt auch noch der energetisch ungünstigere Schritt 1a in Frage:

1a. $2\,HCOOH + 2e^- \longrightarrow 2\,HCOO_a^- + H_2$.

Es folgen die Sekundärschritte 2 und 3:

2. $HCOO_a^- \longrightarrow H_a^+ + CO_2 + 2e^-$

3. $H_a^+ + H_a^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

Der atomare Wasserstoff ist auf der Katalysatoroberfläche frei beweglich. Treffen zwei Atome zusammen, so verlassen sie die Oberfläche als Molekül. Sind sowohl Protonen als auch Deuteronen vorhanden, dann geschieht dies unter Einstellung des Isotopengleichgewichts.

Bei stabilen Metallformiaten ist die Desorption 2 geschwindigkeitsbestimmend, bei weniger stabilen die Adsorption 1 oder 1a. Da keiner dieser Schritte den gemessenen Isotopeneffekt aller markierten Ameisensäuren richtig voraussagt, müssen wir den Mechanismus zunächst ablehnen. Nur wenn der Zerfall des Formiats nach 2 geschwindigkeitsbestimmend ist und durch D_a^+ stark gehemmt ist, wird er in Verbindung mit Schritt 1 (nicht aber 1a) der Existenz eines kinetischen Isotopie-Effekts gerecht (auch in der Reihenfolge $\alpha_{HD} < \alpha_{DH}$)

HIROTA (Lit. 8) fordert eine schnelle Formiatbildung nach

1. $HCOOH \longrightarrow HCOO_a^- + H_a^+$,

legt sich aber auf einen bestimmten langsamen Sekundärschritt nicht fest. Sowohl Schritte 4 und 5

4. $HCOO_a^- + H_a^+ \longrightarrow H_2 + CO_2$

5. $2HCOO_a^- \longrightarrow H_2 + 2CO_2 + 2e^-$

als auch die Mechanismen 6 und 7 sind zugelassen:

6. $HCOOH \longrightarrow HCOOH_a \longrightarrow H_2 + CO_2$

7. $HCOO_a^- + HCOOH_{(a)} \longrightarrow H_2 + CO_2 + HCOO_a^-$

Damit kann er alles erklären, denn der Reaktionsschritt 4, als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet, fordert einen Isotopeneffekt für alle drei deuterierten Ameisensäuren (über die Reihenfolge α_{HD}, α_{DH} ist nichts ausgesagt), und Reaktionsschritt 5 ist zusammen mit der Rekombination des chemisorbierten Wasserstoffs für das bei der Zersetzung von HCOOD und DCOOH neben HD auftretende H_2 und D_2 verantwortlich. Die Metalle Ag und Au, an denen HIROTA seine Versuche durchführte, katalysieren die Einstellung des Gleichgewichts

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2\,HD$$

nicht.

Der monomolekulare Zerfallsmechanismus 6, entweder nach BLOCK und KRAL (Lit. 12) mit einer Einpunktadsorption der HCOOH-Molekel am Sauerstoff der Carbonylgruppe oder nach ELEY (Lit. 9) mit einer Zweipunktadsorption durch die beiden Wasserstoffatome, erklärt auch den Isotopie-Effekt aller Ameisensäuren, nicht aber seine Reihenfolge $\alpha_{HD} < \alpha_{DH} < \alpha_{DD}$. Über die Herkunft von H_2 und D_2 neben HD bei den von HIROTA studierten Zerfallsreaktionen vermag er keine Auskunft zu geben.

Die beim Mechanismus 6 angeführten Überlegungen gelten auch für den Mechanismus 7. Weil aber beim Zerfall von DCOOH zum

primären Isotopeneffekt noch ein sekundärer hinzutritt, der jedoch nach den Ausführungen auf S. 13 im allgemeinen geringere Werte annimmt als der primäre, ist hier die überwiegend gefundene Reihenfolge der Isotopeneffekte gegeben. Voraussetzung ist natürlich, daß das adsorbierte Formiat mit in die Reaktion eingreift.

b. Unser Vorschlag

Spaltet man die Reaktionsgleichung

$$Me^- - H^+ + HCOOH_{(a)} \longrightarrow H_2 + CO_2 + Me^- - H^+$$

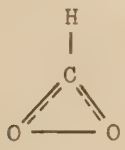
in zwei Teilreaktionen auf

$$1.\ Me^- - H^+ + HCOOH_{(a)} \longrightarrow H_2 + HCOO - Me$$

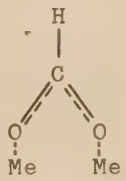
$$2.\ HCOO - Me \longrightarrow CO_2 + Me^- - H^+ ,$$

so kommt man zu dem Mechanismus, den RIENÄCKER für den Ameisensäuredampfzerfall an Nickel aufgestellt hat (Lit. 11). Wenn hier wieder eine Formiatstruktur als Zwischenstufe erscheint, so wird man dadurch nicht nur den experimentellen Beobachtungen an Ni, sondern auch an Pt und anderen Metallen gerecht (Lit. 14). Wir wollen aber mit EISCHENS und PLISKIN (Lit. 13) unterscheiden zwischen einer Ionenstruktur (1) und einer neutralen Struktur (2), die kovalent an die Oberfläche gebunden ist:

(1)



(2)



Ein solches Vorgehen kann nämlich die Diskrepanz zwischen der Formiatthese und der Donatorthese nach SCHWAB (Lit. 5, s. S.2)

erklären. Die Ionenstruktur als geschwindigkeitsbestimmendes Zwischenprodukt gibt keine Elektronen an den Kontakt ab, während die kovalente Struktur dies formal bei der Chemisorption tut und deswegen vorzuziehen ist.

Wichtiger wenigstens im Hinblick auf unsere Untersuchungen ist jedoch die Tatsache, daß bei diesem Mechanismus eine Me-H-Schicht als Katalysator postuliert wird. Damit konnten RIENÄCKER und HANSEN ihre Ergebnisse deuten, und auch unsere Erfahrungen über die Aktivität der Ni- und Pt-Katalysatoren lassen eine solche Deutung zu.

Nach diesem Mechanismus würde Deuteriumgas, sofern bei der Chemisorption eine Atomisierung stattfindet, die Zersetzung von HCOOH, HCOOD und DCOOH hemmen. Trotz unserer negativ ausgefallenen Resultate möchten wir obigen Mechanismus nicht ablehnen und verweisen zur Begründung auf Seite 41 und 48 .

Wenn die Teilreaktionen 1 und 2 ungefähr gleich schnell sind, treten Isotopeneffekte in der Reihenfolge $\alpha_{HD} < \alpha_{DH} < \alpha_{DD}$ auf. α_{HD} ist deswegen kleiner als α_{DH}, weil beim Zerfall von DCOOH zwei D-Bindungen, nämlich die D-C-und die D-Me-Bindung gelöst werden, während beim Zerfall von HCOOD sich nur die C-D-Bindung öffnet.

Wenn Reaktion 1 schneller als 2 ist, haben wir wieder die Verhältnisse des geschwindigkeitsbestimmenden Formiatzerfalls ($\alpha_{DH} = \alpha_{DD} > 1$, $\alpha_{HD} = 1$), und unter umgekehrten Bedingungen kin. Isotopeneffekte für alle drei isotopensubstituierten Säuren, wobei α_{DD} am größten ist. Über die Reihenfolge α_{HD}, α_{DH} im letztgenannten Fall ist im allgemeinen nichts ausgesagt, weil einmal die O-D-(bei HCOOD) und zum anderen die

Me-D-Bindung (bei DCOOH) geschwindigkeitsbestimmend gelöst wird.

Auf dem Boden der Formiattheorie, die die katalytische Aktivität verschiedener Metalle mit der Bildungswärme ihrer Formiate vergleicht, befänden wir uns mit unserem Pt- Katalysator in einem Gebiet katalytisch günstiger Metalle, wo sowohl die Bildung als auch der Zerfall des oberflächlichen Formiats rasch erfolgten (Lit. 42). Die gemessene erste Reaktionsordnung an Pt allerdings deutet darauf hin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eher durch die Adsorptions- als durch die Desorptionsgeschwindigkeit bestimmt wird.

VII. Zusammenfassung

Zur Aufklärung des Ameisensäurezerfallsmechanismus an Metallkontakten wurde in der hier vorliegenden Arbeit die Kinetik des Zerfalls von HCOOH, HCOOD, DCOOH, DCOOD, HCOOT und TCOOH an einem Platinkatalysator gemessen. Ferner wurden der Einfluß von Wasserstoff und Deuterium auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie der Tritiumaustausch zwischen Ameisensäure und Wasserstoff am selben Kontakt untersucht.

Zwischen 220 und 600° C und bei Drucken bis zu 1 torr wurde für die Ameisensäurezersetzung eine 1. Reaktionsordnung erhalten; im Druckbereich von 1 bis 10 torr war bei niedrigen Reaktionstemperaturen sogar ein Übergang zu höherer Reaktionsordnung feststellbar.

Es wurden Isotopeneffekte gefunden, die unter allen Versuchsbedingungen in der Reihenfolge $\alpha_{HD(HT)}$, $\alpha_{DH(TH)}$, α_{DD} zunahmen und mit steigender Temperatur kleiner wurden. Nur der letzte Punkt ist mit der Theorie für homogene Reaktionen in qualitativer Übereinstimmung.

Vorgelegtes Wasserstoff- und Deuteriumgas beeinflußte innerhalb der Meßgenauigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit der leichten und deuterierten Ameisensäuren nicht.

Sowohl bei Temperaturen unterhalb der Zerfallstemperatur der Ameisensäure als auch neben dem Zerfall konnte kein Tritiumaustausch zwischen HCOOT bzw. TCOOH und H_2 nachgewiesen werden. Dieser Befund läßt Zerfallsmechanismen, die einen kinetischen Isotopeneffekt nur bei Vorhandensein eines dem Zerfall der Ameisensäure vorgelagerten Isotopenaustausches vorhersagen, als unwahrscheinlich erscheinen.

Auf Grund unserer sowie veröffentlichter Ergebnisse wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der eine Me-H-Schicht als aktivitätssteigernd fordert, und nach dem die Dehydrierung der Ameisensäure in zwei Schritten erfolgt. Der Mechanismus lehnt sich eng an den von RIENÄCKER angegebenen an.

VIII. Literaturverzeichnis

1) E. Cremer, M. Polanyi: Z. phys. Chem. 19B,443 (1932)

2) H. Eyring, A. Sherman: J.Chem.Phys. 1,345 (1933)

3) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: The Theorie of Rate Process, McGraw Hill, New York 1941

4) G.-M. Schwab: Z. Elektrochem. 53,274 (1949)

5) G.-M. Schwab: Disc.Faraday Soc. 8,166 (1950)

6) K. Hauffe: Advances in Catalysis Vol.9,187, New York 1957

7) D. A. Dowden: J.Chem.Soc.(London) 214,413 (1952)

8) K. Hirota, K. Kuwata, T. Otaki, S. Asai: JCCP

9) D. D. Eley, P. Luetic: Trans.Farad.Soc. 53,1483 (1957)

10) R. Suhrmann, G. Wedler: Z. Elektrochem. 60, 892 (1956)

11) G. Rienäcker, N. Hansen: Z.Elektrochem. 60, 887 (1956)

12) J. Block, H. Kral: Z. Elektrochem. 63,182 (1959)

13) R. E. Eischens, W. A. Pliskin: JCCP

14) K. Hirota, T. Otaki, S. Asai: Z.phys.Chem. NF 21,438(1959)

15) W.M.H. Sachtler, J. Fahrenfort: JCCP

16) K. Tamaru: Trans.Farad. Soc. 55,824 (1959)

17) D. Palm: Dissertation TH München 1960

18) G.A. Ropp: J.Amer.Chem.Soc. 82,842 (1960)

19) K.B. Wiberg: Chem.Rev. 55,713 (1955)

20) H. Zollinger: Angew. Chem. 70,204 (1958)

21) J. Bigeleisen: J.Chem.Phys. 17,675 (1949)

22) L. Melander: Isotope Effects on Reaction Rates S.11, The Ronald Press Company, New York 1960

23) N.B. Slater: Trans.Roy.Soc. (London) 246A,57 (1953)

24) G. A. Ropp, C. E. Melton: J.Amer.Chem.Soc. 80,3509(1958)

25) A. Watson: Dissertation Univ. München 1962

26) K. E. Wilzbach, L. Kaplan, W.G.Brown: Science 118,522(1953)

27) J. Y. Tong, P. E. Yankwich: J.Phys.Chem. 61,540 (1957)

28) W. Waring: Chem. Reviews 51,171 (1952)

29) D. P. Smith: Hydrogen in Metals, S.27 ff, The Univ. of Chicago Press, Chicago 1948

30) L. Riekert: Z. Elektrochem. 66,207 (1962)

31) J. Vogl: Diplomarbeit Univ. München 1958

32) J. Kral; Dissertation Univ. München 1959

33) G.-M. Schwab, B. Eberle: Z. phys.Chem. B19,102 (1932)

34) K. Hannerz: Acta Chem.Scand. 10,655 (1956)

35) C. G. Swain, A. J. Kresge: J.Amer.Chem.Soc. 80,5281(1958)

36) R. C. Millikan, K. S. Pitzer: J.Chem.Phys. 27,1305 (1957)

37) G. J. Buist, M. L. Bender: J.Amer.Chem.Soc.80,4308 (1958)

38) L. Riekert: Z. Elektrochem. 63, 198 (1959)

39) G. C. A. Schuit, L. L. van Reijen: Advances in Catalysis Vol 10, 309, New York 1958

40) G.-M. Schwab, E. Killmann: Z. phys.Chem.NF 24,119 (1960)

41) H. Simon: Angew. Chem. 73,481 (1961)

42) J. Fahrenfort, L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtler: Z. Elektrochem. 64,216 (1960)

Lebenslauf

Am 14. November 1934 wurde ich als Sohn des damaligen Reg.-Sekretärs Georg Schmid und seiner Ehefrau Justine, geb. Stangl, in München geboren.

Dort besuchte ich von 1941 bis 1946 die Volksschule und anschließend von 1946 bis zur Reifeprüfung im Juli 1954 die Oberrealschule München-Pasing mit einer einjährigen Unterbrechung im Jahre 1952, wo ich am Bayer. Landesvermessungsamt als Vermessungspraktikant tätig war.

Im Wintersemester 1954/55 begann ich mit dem Physikstudium an der Universität München. Im Sommer 1957 bestand ich die Diplom-Vorprüfung und im Januar 1961 die Diplom-Hauptprüfung in Physik. Ab Januar 1958 war ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität mit der Anfertigung meiner Diplomarbeit "Nickeloxyd - Halbleiter mit chemisch unterschiedlichen Dotierungen" und der vorliegenden Dissertation beschäftigt. Beide Arbeiten entstanden unter der Anleitung von Herrn Prof. G.-M. Schwab und Herrn Dr. J. Block.